

Série A, n° 3275.

N° D'ORDRE: 4147.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ADNAN ZMERLI

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DES SPECTRES D'ABSORPTION ET DE LUMINESCENCE
(S—S ET T—S) DES CRISTAUX AROMATIQUES A 20°K : C_6H_6 ,
 C_6D_6 , $C_{10}H_8$ ET $C_{10}D_8$.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 novembre 1958 devant la Commission d'examen.

MM. LUCAS

Président,

JACQUINOT

J. P. MATHIEU

} *Examineurs.*

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

1959

Série A, n° 3275.

N° d'ORDRE : 4147.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ADNAN ZMERLI

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DES SPECTRES D'ABSORPTION ET DE LUMINESCENCE
(S—S ET T—S) DES CRISTAUX AROMATIQUES A 20 °K : C_6H_6 ,
 C_6D_6 , $C_{10}H_8$ ET $C_{10}D_8$.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 novembre 1958 devant la Commission d'examen.

MM. LUCAS

Président,

JACQUINOT

J. P. MATHIEU

} *Examineurs.*



CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

—
1959

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen..... J. PÉRÈS.

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	FELDMANN.....	T	Biologie (P.C.B.).
FOCH.....	T	Mécanique physique et expérimentale.	GUINIER.....	T	Physique générale.
PAUTHENIER.....	T	Électrotechnique générale.	JOST.....	T	Physiologie comparée
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	FORTET.....	T	Calcul des probabilités
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	SCHWARTZ.....	T	Méth. Math. de la physique.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.	CHOUARD.....	T	Physiologie végétale.
PÉRÈS.....	T	Mécanique des fluides et applications.	MALAVARD.....	T	Aviation.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.	BRELOT.....	T	Calcul différentiel.
M. CURIE.....	T	Physique (S.P.C.N.).	NORMANT.....	T	Chimie organique.
BARRABÉ.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	BÉNARD.....	T	Chimie (P.C.B.).
G. DARMOIS.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	BUVAT.....	T	Botanique (E.N.S.).
J. BOURCART.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	DUGUÉ.....	T	Statistiques mathématiques.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.	GELOSO.....	T	Chimie (S.P.C.N.).
GRASSÉ.....	T	Évolution des êtres organisés.	SOULAIRAC.....	T	Psychophysiologie.
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.	ULRICH.....	T	Physiologie végétale.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	MARÉCHAL.....	T	Optique théorique et appliquée.
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	KIRRMANN.....	T	Théories chimiques.
WYART.....	T	Minéralogie.	CHADEFAUD.....		Botanique.
TEISSIER.....	T	Zoologie.	DESTRIAU.....	T	Physique (M.P.C.).
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.	M ^{lle} Le BRETON.....	T	Physiologie générale.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et Relativité.	SALEM.....	T	Mathématiques générales.
MONNIER.....	T	Physiologie des fonctions.	LELONG.....	T	Mathématiques générales.
PIVETEAU.....	T	Paléontologie.	DEVILLERS.....		Anatomie et Histologie comparées.
ROCARD.....	T	Physique (E.N.S.).	EHRESMANN.....	T	Topologie Algébrique.
H. CARTAN.....	T	Mathématiques (E.N.S.)	FRANCON.....		Physique (S.P.C.N.).
LAFITTE.....	T	Chimie générale.	GLANGEAUD.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
FAVARD.....	T	Mécanique générale.	GODEMENT.....	T	Mathématiques (M.P.C.).
COULOMB.....	T	Physique du Globe.	PISOT.....	T	Calcul des Probabilités.
M ^{lle} COUSIN.....	T	Biologie animale (S.P.C.N.).	E. ROCH.....	T	Géologie
CHRÉTIEN.....	T	Chimie minérale.	SCHATZMANN.....		Astrophysique.
P. DRACH.....	T	Zoologie.	TERMIER.....	T	Paléontologie stratigraphique.
KASTLER.....	T	Physique.	ZAMANSKY.....	T	Mathématiques générales.
EPHRUSSI.....	T	Génétique.	LENNUIER.....		Physique (P.C.B.).
WURMSER.....	T	Biologie physico-chimique.	RIZET.....		Génétique.
RIVIÈRE.....	T	Géologie (S.P.C.N.).	JOLIOT.....	T	Physique nucléaire et Radioactivité.
GAUTHERET.....	T	Biologie végétale (P.C.B.).	M ^{me} TONNELAT.....		Théories physiques.
LUCAS.....	T	Recherches physiques.	DIXMIER.....		Mathématiques (M.P.C.).
A. THOMAS.....	T	Biologie cellulaire.	SOUCHAY.....		Chimie générale
ARNULF.....	T	Optique appliquée.	AIGRAIN.....		Physique (P.C.B.).
M. MORAND.....	T	Enseignement de Physique.	BRUSSET.....		Chimie minérale.
SOLEILLET.....	T	Physique.	M. LÉVY.....		Physique théorique.
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	LENORMANT.....		Physiologie.
DANJON.....	T	Astronomie.	M ^{me} CHAIX.....		Chimie biologique.
LAPORTE.....	T	Physique générale et Radioactivité.	M ^{me} HUREL-PY.....		Biologie végétale (P.C.B.).
JANET.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste	PIAUX.....		Chimie (P.C.B.).
PETIT.....	T	Biologie maritime.	BRUN.....		Mécan. expér. des fluides.
QUENEY.....	T	Météorologie et dynamique atmosphérique	LEDERER.....	T	Chimie biologique.
GALLIEN.....	T	Embryologie.	M ^{me} DUBREIL.....	T	Mathématiques.
EICHHORN.....	T	Biologie végétale (P.C.B.).	M ^{me} LELONG.....	T	Mathématiques (E.N.S.).
DE CUCNAC.....	T	Biologie végétale (P.C.B.).	BELLAIR.....	T	Géologie (S.P.C.N.).
M ^{lle} CAUCHOIS.....	T	Chimie-Physique.	COTTE.....	T	Physique (M.P.C.).
THELLIER.....	T	Physique du Globe.	J. E. DUBOIS.....	T	Chimie (S.P.C.N.).
L'HÉRITIER.....	T	Génétique.	LAMOTTE.....		Zoologie (E.N.S.).
GRIVET.....	T	Radioélectricité.	MICHEL.....	T	Chimie (S.P.C.N.).
PONCIN.....	T	Mécanique des fluides.	OLMER.....	T	Énergétique générale.
DUBREIL.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.	ROUAULT.....	T	Physique Enseignement.
QUELET.....	T	Chimie organique.	GAUTHIER.....	T	Mécanique appliquée.
CAGNIARD.....	T	Géophysique appliquée.	BACHEWITZ.....		Chimie physique.
CHAMPETIER.....	T	Chimie macromoléculaire.	BROSSEL.....		Physique atomique.
CUVILLIER.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	BUSER.....		Biologie animale (P.C.B.).
JUNG.....	T	Pétrographie.	CAMUS.....		Biologie végétale (P.C.B.).
TRILLAT.....	T	Microscopie et diffraction électronique.	CASTAING.....		Physique générale.
WIEMANN.....	T	Chimie organique et structurale.	CURIEN.....		Minéralogie et Cristallographie.
JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et Physique céleste.	MOYSE.....		Physiologie végétale.
VASSY.....	T	Physique de l'atmosphère.	NOIROT.....		Évol. des êtres organisés.
DESTOUCHES.....		Théories physiques.	PANNETIER.....		Chimie (P.C.B.).
M. PRUVOST.....	T	Géologie.	POSSOMPES.....		Biol. animale (P.C.B.).
AMIEL.....	T	Chimie générale	PULLMANN.....		Chimie théorique.
HOCART.....	T	Minéralogie.	TEILLAC.....		Physique nucléaire et Radioactivité.
J.-P. MATHIEU.....	T	Physique (P.C.B.).	TONNELAT.....		Biologie physico-chimique.
COUTEAUX.....	T	Biologie animale (P.C.B.).	VILLE.....		Économétrie.
MAY.....	T	Biologie animale (P.C.B.).	WILLEMART.....		Chimie (P.C.B.).
CHOQUET.....	T	Calcul différentiel et intégral.	DODÉ.....		Chimie.
			FREYMAN.....		Physique (S.P.C.N.).
			GUINCHET.....		Biologie végétale (Orsay).
			ROLLET.....		Chimie (P.C.B.).
			M ^{lle} JOSIEN.....		Chimie (P.C.B.).
			CHEVALLEY.....	T	Géométrie Algébrique et théorie des groupes.
			DESNUELLE.....	T	Chimie biologique.

Secrétaire général..... Ch. MONIER.

A MES PARENTS

*A Monsieur J. P. MATHIEU,
Professeur à la Sorbonne,
hommages respectueux et reconnaissants.*

M. le Doyen CABANNES, membre de l'Institut, a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire de la Sorbonne en 1952, et a suivi mes recherches avec un intérêt que j'ai été heureux de retrouver chez son successeur M. le Professeur René LUCAS. Il m'est agréable de leur exprimer ici ma déférente reconnaissance.

Les expériences aux basses températures ont été effectuées au laboratoire Aimé Cotton, à Bellevue, dont M. le Professeur P. JACQUINOT, Directeur, a mis également à ma disposition un spectrographe Hilger. M. le Professeur J. P. MATHIEU n'a jamais cessé de me prodiguer de fructueux avis et de m'apporter toute l'aide nécessaire. A l'un et à l'autre, je tiens à adresser mes respectueux remerciements.

Le sujet de ce travail m'a été suggéré par M. le Professeur J. P. MATHIEU et M. Paul PESTIL.

M. P. PESTIL, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Marseille et M. H. POULET, Chargé de Recherches au C.N.R.S. ont beaucoup facilité ce travail et ont pour une grande part contribué à la réussite de ces expériences : le premier m'a initié à des techniques expérimentales délicates et m'a constamment guidé, et les discussions générales et théoriques que j'ai eues avec le second m'ont été très précieuses. Qu'ils veuillent bien recevoir l'assurance de mon amicale gratitude.

Je remercie tout le personnel des Laboratoires des Recherches Physiques de la Sorbonne et Aimé Cotton de Bellevue pour le soutien précieux qu'il m'a apporté dans l'élaboration de ce travail, qui a été rendu possible grâce à l'aide matérielle du C.N.R.S.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556011_0039

SPECTRE D'ABSORPTION ET DE LUMINESCENCE S — S DES CRISTAUX AROMATIQUES A 20° K : BENZÈNE, HEXADEUTEROBENZÈNE, NAPHTALÈNE, OCTODEUTERONAPHTALÈNE

I - INTRODUCTION

Les états excités d'une molécule aromatique se répartissent en deux catégories.

1° *Les états singulets ou états S* sont des états de la molécule où la somme des spins de tous les électrons répartis sur les différentes orbitales est nulle. L'état fondamental est l'état singulet de plus basse énergie.

2° *Les états triplets ou états T* sont les états de la molécule où la somme des spins de tous les électrons répartis sur les différentes orbitales est égale à 1. Il y existe donc deux électrons non couplés à spins parallèles.

Quand on excite une molécule aromatique en solution dans un milieu vitreux transparent, avec une lumière de fréquence correspondant aux bandes d'absorption, on observe, dans les cas favorables, deux types de luminescence qui diffèrent l'une de l'autre par leur domaine spectral.

La luminescence située vers les faibles longueurs d'onde est liée, on le sait depuis les travaux de G.N. LEWIS et de son Ecole ⁽¹⁾, au passage de la molécule de son état singulet excité le plus bas à son état fondamental. *C'est une transition S — S.*

La luminescence située vers les grandes longueur d'onde est liée au passage de la molécule de son

état triplet le plus bas à son état fondamental. *C'est une transition T — S.*

Pour l'étude de ces luminescences, on se réfère généralement au schéma de Lewis que reproduit la figure n° 1. Pour expliquer ce schéma il faut tenir compte de deux phénomènes qui sont de la plus grande importance en spectroscopie.

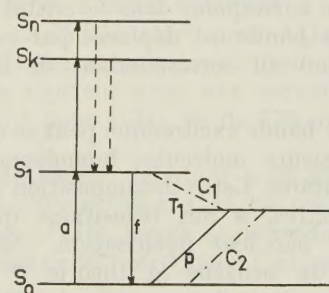


Fig. 1.

1° Les transitions sans radiations entre les états de même multiplicité que l'on désigne sous le nom de conversions internes.

2° Les transitions sans radiations entre des états de multiplicité différente rendues possibles grâce à l'interaction spin-orbite.

Les premières sont responsables de ce critère : l'état électronique émetteur de luminescence d'une

certaine multiplicité, est l'état excité d'énergie la plus basse de cette même multiplicité. Les secondes permettent l'observation des transitions T — S.

Dans le cas des cristaux, on sait depuis les travaux de FRENKEL ⁽²⁾, PEIERLS ⁽³⁾ FRANCK ET TELLER ⁽⁴⁾, que l'excitation ne reste pas localisée sur une molécule, mais qu'elle se propage au contraire à travers le cristal.

DAVYDOV ⁽⁵⁾ a élaboré la théorie de ce transfert de l'excitation dans le cas des cristaux aromatiques, et a montré que les spectres d'absorption et de luminescence de ces cristaux diffèrent des spectres de la molécule libre par les particularités suivantes (voir fig. 2) :

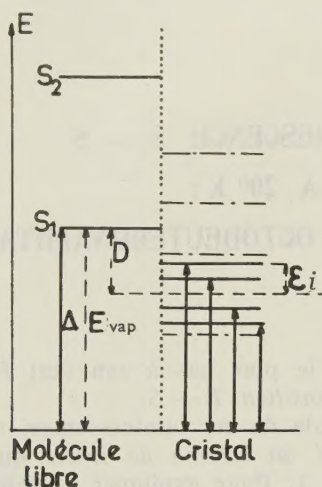


Fig. 2.

— 1° A chaque niveau électronique excité de la molécule libre correspond dans le cristal une bande exciton. Cette bande est déplacée par rapport à la position du niveau correspondant de la molécule libre.

— 2° Cette bande excitonique peut se décomposer s'il y a plusieurs molécules homologues dans la maille élémentaire. Cette décomposition donne lieu, dans les spectres, à des transitions qui peuvent se distinguer par leur polarisation. Par exemple, dans le cas du benzène la théorie ^(6, 7) prévoit 4 niveaux d'exciton de symétrie A_u , B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} , dans le groupe V_{15}^h de la maille, pour un état électronique excité ${}^1B_{1u}$, ou ${}^1B_{2u}$ dans le groupe D_{6h} de la molécule. Les niveaux B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} donnent lieu à des transitions permises.

D'autre part, DAVYDOV ⁽⁵⁾ a établi la relation suivante entre l'énergie de la transition électronique liée à l'état excité de la molécule libre ΔE_{vap} , et l'énergie ΔE de la transition électronique liée à un niveau discret de la bande excitonique :

$$\Delta E = \Delta E_{vap} + D + \varepsilon_i$$

D représente la variation de l'énergie d'interaction entre une molécule et son entourage, quand celle-ci passe de l'état normal à l'état excité. D est indépendant du vecteur d'onde K et donne approximativement la position du centre de gravité de la bande exciton par rapport au niveau excité de la molécule libre (voir fig. 2). Ce terme D est important même dans le cas des solutions.

ε_i représente l'énergie d'interaction entre les oscillateurs associés dans toutes les molécules à la transition entre l'état fondamental et l'état excité. ε_i dépend du vecteur d'onde K et peut prendre plusieurs valeurs pour le même vecteur d'onde, lorsqu'il y a plusieurs molécules homologues dans la maille.

Cette étude expérimentale des spectres d'absorption et de luminescence des cristaux aromatiques à 20 °K a été entreprise pour mettre à l'épreuve la théorie de l'exciton dans ces cristaux.

Dans ce but, on a choisi les molécules aromatiques les plus simples : le benzène et le naphthalène pour lesquelles on totalise le plus de renseignements possibles concernant la structure cristalline les vibrations internes et les vibrations externes. D'autre part, on a fait une étude parallèle sur l'hexadéutérobenzène et l'octodéutéronaphtalène. On a pu contrôler ainsi les conclusions tirées de l'étude du benzène et du naphthalène en les essayant aux molécules isotopes.

II - BENZÈNE ET HEXADEUTEROBENZÈNE

A. — Étude des spectres d'absorption de C_6H_6 et de C_6D_6 à 20° K en lumière polarisée.

1° STRUCTURE CRISTALLINE.

La structure cristalline du benzène a été étudiée d'abord par Cox ⁽⁸⁾, puis reprise par Cox et SMITH ⁽⁹⁾.

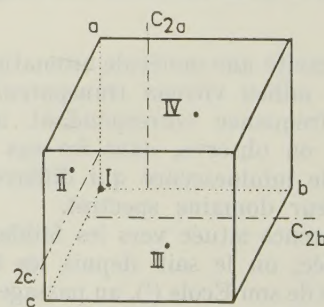


Fig. 3.

Le cristal orthorhombique appartient au groupe V_h^{15} .

Les dimensions de la maille élémentaire sont :

$$a = 7,460 \text{ \AA}, b = 9,666 \text{ \AA}, c = 7,034 \text{ \AA};$$

elle contient quatre molécules ($Z = 4$), I, II, III et IV. La figure 3 donne leur position dans la maille.

La structure la plus satisfaisante obtenue d'après la diffraction aux rayons X attribuée à la molécule I dont le centre coïncide avec l'origine des coordonnées, une normale à son plan qui fait un angle de 77° avec l'axe b , et de 42° avec l'axe c . Les trois autres molécules s'en déduisent par les opérations de symétrie du groupe V_h^{15} , dont les éléments sont un centre de symétrie à l'origine des coordonnées, trois axes binaires hélicoïdaux, parallèles aux trois axes a, b, c , et passant respectivement par $(0, \frac{1}{4}, 0)$, $(0, 0, \frac{1}{4})$ et $(\frac{1}{4}, 0, 0)$, et trois plans de symétrie avec glissement.

2° TRAVAUX EXPÉRIMENTAUX ANTÉRIEURS.

Kronenberger ⁽¹⁰⁾ a obtenu le spectre d'absorption du benzène solide en lumière non polarisée à 20°K . Ce spectre débute à 37.797 cm^{-1} . BROUDE, MEDVEDEV et PRIKHOTJKO ⁽¹¹⁾ ont étudié le spectre d'absorption du benzène en lumière polarisée à 83°K , sans être certains de l'orientation de leur lame. Ils ont observé un doublet à 37.786 et à 37.811 cm^{-1} , ayant des composantes nettement polarisées et se répétant avec une période voisine de 923 cm^{-1} . L'écartement D_s de 25 cm^{-1} , entre les deux premières raies polarisées, diminue à mesure que l'on s'éloigne vers l'U-V. Le déplacement du spectre de BROUDE, MEDVEDEV et PRIKHOTJKO, qui débute à 37.786 cm^{-1} , par rapport à celui de KRONENBERGER, qui débute à 37.797 cm^{-1} , est lié à l'influence de la température.

3° ORIENTATION DES ÉCHANTILLONS.

Le premier problème que j'ai eu à résoudre, pour reprendre fructueusement les travaux de PRIKHOTJKO était celui de déterminer l'orientation du cristal par rapport à la direction de l'éclairement. Il a fallu, d'abord, déterminer le signe du cristal que je n'ai pas trouvé dans la littérature.

Grâce à un diagramme de LAÛE, GAY et LEMANCEAU ⁽¹²⁾ ont identifié la bissectrice de l'angle aigu des axes optiques avec l'axe b du cristal et la bissectrice de l'angle obtus avec l'axe a .

L'utilisation d'un quartz compensateur m'a permis d'établir que le cristal orthorhombique est positif. J'ai vérifié en outre que le benzène cristallise bien en lames minces (1 à 5μ d'épaisseur) entre deux lames de silice perpendiculairement à l'axe b , axe de plus grand indice (comme le supposait d'ailleurs, PRIKHOTJKO).

A la température ordinaire, les axes cristallographiques a, b, c , correspondent, respectivement, aux axes n_p, n_g, n_m de l'ellipsoïde des indices.

Lorsqu'on abaisse la température, les deux pôles observés au microscope polarisant de Des Cloiseaux se rapprochent, le cristal devient uniaxe à une température probablement voisine de 200°K . Lorsque j'ai abaissé la température jusqu'à 77°K , j'ai observé que le cristal redevenait biaxe, mais avec inversion de la bissectrice obtuse et de la perpendiculaire au plan des axes optiques par rapport aux axes cristallographiques. La bissectrice aiguë demeure parallèle à l'axe b .

Le fait que les axes de l'ellipsoïde des indices restent parallèles aux axes a, b, c , déterminés à la température ordinaire, montre que la symétrie V_h^{15} du cristal n'est pas affectée par un abaissement de la température. D'ailleurs, comme l'ont vu GAY et LEMANCEAU ⁽¹²⁾, le diagramme de LAÛE à la température de l'azote liquide ne montre aucune modification du système cristallin. Seules les taches de diffusion thermique ont disparu. On peut étendre cette conclusion jusqu'à 20°K , car aucune discontinuité de la chaleur spécifique n'a été détectée entre 4°K et 100°K .

La variation des axes optiques avec la température provient de la variation des distances intermoléculaires et de l'orientation des molécules dans la maille.

4° ASPECT DES SPECTRES D'ABSORPTION DE C_6H_6 ET DE C_6D_6 EN LUMIÈRE POLARISÉE A 20°K .

Les clichés I et II reproduisent les spectres d'absorption du benzène et de l'hexadeutérobenzène à 20°K , obtenus avec des lames cristallines de 1μ d'épaisseur environ, parallèles au plan (a, c) .

Ces spectres se présentent sous l'aspect d'une série de bandes se subdivisant elles-mêmes en plusieurs raies.

Les premières bandes débutant à 37.798 cm^{-1} pour C_6H_6 et 38.003 cm^{-1} pour C_6D_6 présentent deux raies fortement polarisées : les deux premières. Ces raies se répètent avec une période voisine de 923 cm^{-1} (α_{19}) pour C_6H_6 , et de 879 cm^{-1} (α_{19}) pour C_6D_6 .

La seconde bande, débutant à 38.348 cm^{-1} pour C_6H_6 et à 38.510 cm^{-1} pour C_6D_6 , ne présente aucune raie polarisée. Cette bande se reproduit avec une période voisine de 923 cm^{-1} pour C_6H_6 et de 879 cm^{-1} pour C_6D_6 .

La structure de ces deux bandes va faire l'objet de l'étude détaillée qui suit.

5° STRUCTURE DE LA PREMIÈRE BANDE D'ABSORPTION.

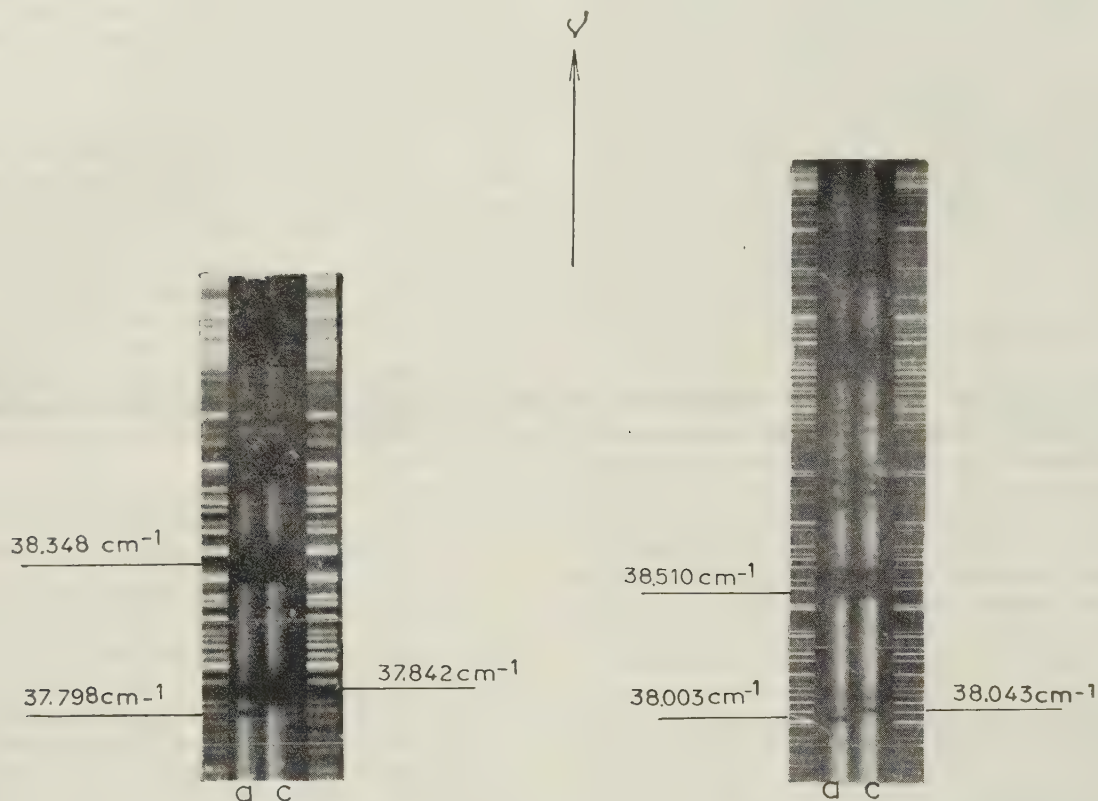
a) Polarisation. Ecartement des raies. Symétrie de l'état singulet excité.

Dans le cas des deux cristaux, la première raie, située à 37.798 cm^{-1} pour C_6H_6 et à 38.003 cm^{-1} pour C_6D_6 est polarisée parallèlement à l'axe a . La deuxième raie située à 37.842 cm^{-1} pour C_6H_6

et 38.043 cm^{-1} pour C_6D_6 est polarisée parallèlement à l'axe c .

Ces écarts respectifs de 205 cm^{-1} et de 201 cm^{-1} entre les composantes a et c des deux cristaux sont

de l'axe a et l'autre le long de l'axe c . Ceci permet de la distinguer de la transition ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{B}_{1u}$, pour laquelle on ne prévoit dans le cristal qu'une seule transition, polarisée parallèlement à l'axe b .



Cliché N° I — Spectre d'Absorption du Benzène à 20°K en lumière polarisée. Orientation de la lame cristalline: Plan (a,c) . — A gauche la direction de la polarisation est celle de l'axe a , à droite celle de l'axe c .

Cliché N° II — Spectre d'Absorption de l'hexadeutérobenzène à 20°K en lumière polarisée. Orientation de la lame cristalline: plan (a,c) . — A gauche la direction de la polarisation est celle de l'axe a à droite celle de l'axe c .

à rapprocher de la différence de 200 cm^{-1} entre les transitions électroniques pures $0' \rightarrow 0''$ des spectres de la vapeur de C_6H_6 (38.090 cm^{-1}) et de C_6D_6 (38.290 cm^{-1}). Ceci prouve que les actions intermoléculaires sont presque les mêmes dans les deux cristaux. L'écartement D_z entre les deux raies différemment polarisées est voisin de 40 cm^{-1} dans les deux cas étudiés.

D'après les prévisions de DAVYDOV (¹³), faites à partir de la structure cristalline de COX (⁸), l'état singulet excité de plus basse énergie du benzène a la symétrie ${}^1\text{B}_{2u}$: en effet, la transition



doit se manifester dans le cristal par un doublet dont l'une des composantes dipolaires oscille le long

Cependant, par la théorie des groupes et en tenant compte des résultats radiographiques plus récents de COX et SMITH (⁹), WINSTON (⁶) avait pensé qu'une étude du cristal en lumière polarisée ne pouvait pas aider à distinguer ${}^1\text{B}_{2u}$ de ${}^1\text{B}_{1u}$, chacun des deux donnant lieu à trois transitions polarisées respectivement parallèles aux trois axes a , b , c .

FOX et SCHNEPP (⁷) ont repris les travaux de WINSTON (⁶) et ont cherché à calculer la position, des différents niveaux et l'intensité des transitions correspondantes ainsi que la largeur de la bande excitonique dans les deux cas ${}^1\text{B}_{2u}$ et ${}^1\text{B}_{1u}$.

Entre les deux composantes a et c , le calcul prévoit donc un écartement D_z de 22 cm^{-1} dans le cas de ${}^1\text{B}_{2u}$ et 180 cm^{-1} dans le cas de ${}^1\text{B}_{1u}$.

Dans ces conditions, les résultats expérimentaux confirment l'attribution de la symétrie ${}^1\text{B}_{2u}$ au

niveau singulet excité le plus bas du benzène, conformément aux conclusions de DAVYDOV. Les raies polarisées parallèlement aux axes a et c sont respectivement liées à des transitions mettant en jeu les niveaux discrets de bande excitonique de symétrie B_{1u} et B_{3u} du groupe de symétrie V_h de la maille.

b) Vibrations externes de pivotement.

Les deux raies polarisées sont accompagnées de plusieurs raies de plus faible intensité qui peuvent s'expliquer par une structure vibrationnelle due aux pivotements des molécules autour de leurs axes d'inertie (Tableau I).

Avec quatre molécules dans la maille, on doit s'attendre à trouver douze vibrations externes de pivotement; cependant, quatre seulement apparaissent en diffusion Raman.

FRUHLING ⁽¹⁴⁾, a en effet, trouvé dans le spectre Raman du benzène quatre raies liées aux pivotements des molécules, ayant pour nombre d'ondes à 0 °C, 35, 63, 69 et 105 cm⁻¹. Il a étudié le comportement de ces vibrations externes sous l'effet d'un abaissement de température jusqu'à — 85 °C et a

TABLEAU I

Benzène		ν_{ex}	Hexadéutérobenzène	
ν cm ⁻¹	Interprétation		ν cm ⁻¹	Interprétation
37.798	Polarisée // à l'axe a		38.003	Polarisée // à l'axe a
37.842	Pol. // axe c		38.043	Pol. // axe c
37.868	37.798 + 70	67	38.073	38.003 + 70
37.885	37.798 + 87	87	38.092	38.003 + 89
37.907	37.798 + 109	110	38.109	38.003 + 106
	37.842 + 65	67		38.043 + 66
37.956	37.798 + 70 + 88	67 + 87		
37.987	37.842 + 145	138		

Structure vibrationnelle de la première bande d'absorption, de C_6H_6 et C_6D_6 à 20 °K. Les chiffres de la colonne (ν_{ex}) sont les valeurs obtenues par extrapolation à 20 °K, à partir de la formule empirique de MIZUSHIMA.

observé une diminution de la largeur des raies et une augmentation de leur fréquence entre 0 °C et — 40 °C. ICHISHIMA et MIZUSHIMA ⁽¹⁵⁾ ont complété les travaux de FRUHLING en abaissant la température jusqu'à — 196 °C (77 °K). Ils ont trouvé des formules de la forme $\nu = A - BT$, où ν représente le nombre d'ondes de la vibration et T la température absolue. Si on extrapole jusqu'à — 253 °C (20 °K) on obtient les valeurs suivantes: 67, 87, 110 et 138 cm⁻¹.

L'interprétation de la structure vibrationnelle proposée montre que les nombres d'ondes de ces librations ne sont pas sensiblement modifiées quand la molécule passe de son état fondamental $^1A_{1g}$ à son état excité $^1B_{2u}$ (tableau I).

c) Variation de l'écartement D_ε de deux raies polarisées en fonction de la progression.

Quand on compare la position des raies polarisées de la série ($0 + p\alpha_{1g}$, $p = 1, 2, \dots$ et $\alpha_{1g} = 923$ cm⁻¹), on s'aperçoit que l'écartement D_ε de ces deux raies ne reste pas constant, mais diminue de plus en plus à mesure que l'on s'éloigne des composantes de la transition électronique pure 37.798 cm⁻¹ (a) et 37.842 cm⁻¹ (c). Cette remarque a déjà été faite par BROUDE, MEDVEDEV et PRIKHOTJKO ⁽¹¹⁾. Ce phénomène est attribuable, selon CRAIG et HOBBS ⁽¹⁶⁾, à des actions intermoléculaires liées aux niveaux vibroniques correspondant à la vibration totalement symétrique (α_{1g}) 923 cm⁻¹.

d) Comparaison avec la vapeur.

La présente bande (qui débute à 37.798 cm⁻¹) et sa progression n'ont pas leur équivalent dans le spectre de la vapeur. Dans le cristal chacun des deux niveaux dégénérés $^1E_{1u}$ de la molécule libre donne naissance à quatre niveaux discrets de symétrie B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} et A_{1u} . Ces niveaux discrets perturbent fortement leurs homologues de même symétrie de la bande excitonique liée au niveau $^1B_{2u}$. On explique ainsi l'intensité de cette bande et de la progression qui s'y rattache.

6° STRUCTURE DE LA SECONDE BANDE D'ADSORPTION.

La seconde bande d'absorption qui débute à 38.348 cm⁻¹ présente quatre raies très intenses non polarisées. Comme pour la première bande, ces raies sont accompagnées de raies de plus faible intensité, dues également aux librations des molécules. Elle se répète avec une période voisine de 923 cm⁻¹.

Ces quatre raies se situent à :

$$38.348, 38.360, 38.395, 38.405 \text{ cm}^{-1};$$

à plus de 923 cm⁻¹ environ on trouve les raies :

$$39.268, 39.290, 39.308, 39.324 \text{ cm}^{-1},$$

et à 2×923 cm⁻¹ environ, on trouve les raies :

$$40.188, 40.208, 40.232, 40.250 \text{ cm}^{-1}$$

Il est tentant d'interpréter ces raies comme les composantes de l'effet DAVYDOV correspondant aux niveaux moléculaires suivants :

$$0' + \varepsilon_{2g}, 0' + \varepsilon_{2g} + \alpha_{1g} \text{ et } 0' + \varepsilon_{2g} + 2\alpha_{1g},$$

ε_{2g} est la vibration moléculaire 521 cm⁻¹ et α_{1g} la vibration 923 cm⁻¹ de l'état excité $^1B_{2u}$. On trouve, précisément dans le spectre d'absorption de la vapeur, des bandes correspondant à ces niveaux vibrationnels dans la série A.

Série A :

$$38.090 + 521 + 923.p' - 992.p'' - 161 s \text{ cm}^{-1}$$

— pour $p' = p'' = s = 0$, on a A_0 correspondant à $0' + \varepsilon_{2g}$,

— pour $p' = 1$ et $p'' = s = 0$, on a A_1 correspondant à $0' + \varepsilon_{2g} + \alpha_{1g}$,

— pour $p' = 2$ et $p'' = s = 0$, on a A_2 correspondant à $0' + \varepsilon_{2g} + 2 \alpha_{1g}$.

On sait (GRAIG et HOBBS) qu'avec une bonne approximation on peut représenter ces états vibrationnels par le produit $\varphi_j \sigma^{j(v)}$ de la fonction d'onde électronique φ_j par la fonction d'onde $\sigma^{j(v)}$ correspondant au niveau v de la vibration apparaissant dans la progression. Dans les cas considérés, la symétrie du produit est $B_{2u} \times \varepsilon_{2g} = E_{1u}$ dans le groupe D_{6h} de la molécule supposée non déformée. Les fonctions d'onde peuvent s'écrire :

$$\varphi_j \sigma_a^{j(v)} \quad \text{et} \quad \varphi_j \sigma_b^{j(v)};$$

$\sigma_a^{j(v)}$ et $\sigma_b^{j(v)}$ représentent les fonctions d'onde correspondant suivant le cas aux vibrations :

$$\varepsilon_{2g}, \varepsilon_{2g} + \alpha_{1g} \quad \text{et} \quad \varepsilon_{2g} + 2\alpha_{1g},$$

les indices a et b permettent de distinguer les deux composantes d'un état moléculaire de symétrie E_{1u} .

A l'aide de ces fonctions, on peut construire les fonctions d'onde ξ_{ja}^{μ} et ξ_{jb}^{μ} appartenant à la représentation totalement symétrique du groupe de translation du cristal ($K = 0$). $\mu = I, II, III, IV$ se rapporte aux quatre molécules dans la maille; j correspond à l'état électronique B_{2u} .

Les fonctions $\varphi_j \sigma_a^{j(v)}$ et $\varphi_j \sigma_b^{j(v)}$ peuvent être choisies de telle sorte qu'elles se transforment respectivement comme les coordonnées x et y qui appartiennent à la représentation E_{1u} dans les trièdres xyz liés aux molécules du benzène.

En adoptant les orientations des trièdres définis par FOX et SCHNEPP (7), les méthodes de la théorie des groupes donnent les fonctions d'onde excitonique Φ , et leur symétrie dans le groupe de symétrie de la maille (V_h) :

$$\left. \begin{aligned} \Phi_{ja}^{o\alpha} &= \frac{1}{2} (\xi_{ja}^{oI} + \xi_{ja}^{oII} + \xi_{ja}^{oIII} + \xi_{ja}^{oIV}) \text{ symétrie } B_{3u} \\ \Phi_{ja}^{o\beta} &= \frac{1}{2} (\xi_{ja}^{oI} - \xi_{ja}^{oII} - \xi_{ja}^{oIII} + \xi_{ja}^{oIV}) \text{ symétrie } B_{2u} \\ \Phi_{ja}^{o\gamma} &= \frac{1}{2} (\xi_{ja}^{oI} - \xi_{ja}^{oII} + \xi_{ja}^{oIII} - \xi_{ja}^{oIV}) \text{ symétrie } B_{1u} \\ \Phi_{ja}^{o\delta} &= \frac{1}{2} (\xi_{ja}^{oI} + \xi_{ja}^{oII} - \xi_{ja}^{oIII} - \xi_{ja}^{oIV}) \text{ symétrie } A_{1u} \end{aligned} \right\} (2, 1)$$

$$\Phi_{jb}^{o\alpha}, \Phi_{jb}^{o\beta}, \Phi_{jb}^{o\gamma}, \Phi_{jb}^{o\delta} \quad (2, 1')$$

se déduisent des formules précédentes, en rempla-

çant l'indice a par l'indice b , les symétries respectives étant cette fois :

$$B_{2u}, B_{3u}, A_{1u}, B_{1u}.$$

Je n'essaierai pas de calculer les valeurs des niveaux d'énergie correspondant aux fonctions d'onde (2, 1) et (2, 1'), car ce calcul ne diffère de celui de FOX et SCHNEPP que par l'introduction d'intégrales de recouvrement, (facteur de recouvrement de FRANCK-CONDON) entre les fonctions d'onde de vibration $\sigma^{j(o)}$ de l'état fondamental et $\sigma^{j(v)}$ de l'état excité de la molécule. Il en résulte un simple facteur multiplicatif modifiant les valeurs des éléments de matrices, calculées sur les variables électroniques et se rapportant aux interactions moléculaires.

Ce facteur n'affecte ni ΔE_{vap} ni D de la formule établie par DAVYDOV : $\Delta E = \Delta E_{vap} + D + \varepsilon_i$. Il peut prendre des valeurs différentes dans les trois cas considérés au début A_0, A_1 et A_2 .

Les expressions

$$\int \sigma_a^{o(o)} \cdot \sigma_a^{j(1)} \cdot d\tau_{vib} = \int \sigma_b^{o(o)} \cdot \sigma_b^{j(1)} d\tau_{vib}$$

seraient nulles par raison de symétrie si la molécule conservait la symétrie D_{6h} ; mais dans le cristal, elle ne possède plus que la symétrie C_i . Les intégrales précédentes doivent alors n'être pas nulles et on peut prévoir les niveaux (on néglige les interactions entre les deux systèmes Φ_{ja} et Φ_{jb}) et les polarisations des transitions correspondantes.

Niveaux	Polarisation	Symétrie
$E_a^\alpha = E_b^\alpha$	$c + b$	$B_{3u} + B_{2u}$
$E_a^\beta = E_b^\beta$	$b + c$	$B_{2u} + B_{3u}$
$E_a^\gamma = E_b^\gamma$	a	$A_{1u} + B_{1u}$
$E_a^\delta = E_b^\delta$	a	$B_{1u} + A_{1u}$

Cela pourrait justifier le groupe de quatre raies observées dans le spectre. Si les interactions moléculaires sont restreintes aux plus proches voisines, les centres de gravité des groupes de raies appartenant aux bandes A_0, A_1 et A_2 doivent être distants de 923 cm^{-1} . On vérifie bien qu'il en est ainsi :

Centre de gravité de la bande A_2 — centre de gravité de la bande A_1 = centre de gravité de la bande A — centre de gravité de la bande $A_0 = 923 \text{ cm}^{-1}$ à 2 cm^{-1} près.

En retranchant alors 521 cm^{-1} du centre de gravité de la bande A_0 , on place le niveau électronique correspondant à l'absence de séparation de DAVYDOV (position du centre de la bande excitonique) à 37.856 cm^{-1} .

Or, l'étude de la luminescence du benzène en solution dans l'hexadéutérobenzène conduit, comme nous le verrons plus loin, à placer cette transition à 37.852 cm^{-1} .

Cela laisse supposer que l'interprétation proposée n'est peut-être pas éloignée de la vérité, bien qu'il reste un sérieux désaccord, à cet ordre de perturbation, entre les polarisations prévues par (2, 2) et le fait que nous n'ayons observé aucune direction de polarisation privilégiée.

Tout ce qui a été dit pour le benzène s'applique à l'hexadeutérobenzène.

Au groupe de quatre raies de la bande A_0 du benzène correspondent les raies 38.510, 38.543, 38.576 et 38.594 cm^{-1} de l'hexadeutérobenzène. En retranchant, au centre de gravité de ce groupe de raies la vibration $\varepsilon_{2D} = 499 \text{ cm}^{-1}$ on obtient 38.056 cm^{-1} pour la position du centre de la bande excitonique du cristal.

On remarque que la différence de nombre d'ondes entre les positions de la transition électronique pure de la molécule libre et du centre de la bande excitonique (D) est le même pour les deux cristaux. Cela apporte une preuve supplémentaire de la similitude des actions intermoléculaires qui s'y manifestent.

J'ai résumé dans la figure n° 4 tout ce qui vient d'être dit à propos de la structure des deux bandes d'absorption.

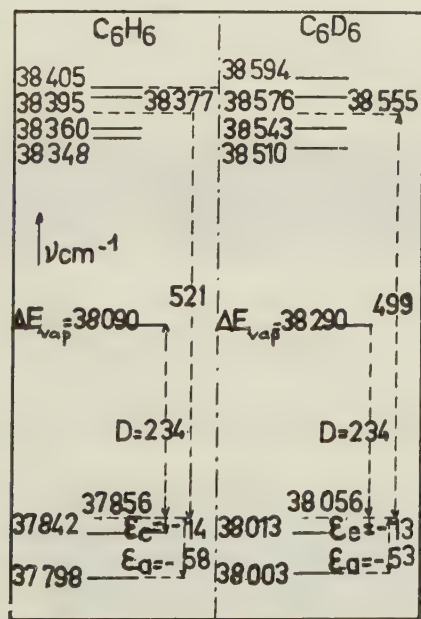


Fig. 4.

B. — Étude de la luminescence du benzène et de l'hexadeutérobenzène dans le proche U-V.

1° REMARQUES GÉNÉRALES.

Avant d'entreprendre l'analyse détaillée des spectres de luminescence du benzène et de l'hexadeu-

térobenzène cristallisés, il convient de souligner que l'expérience a révélé que les spectres de luminescence dépendent fortement des conditions expérimentales et de l'état du cristal. En effet :

a) Le spectre S — S de luminescence à 20 °K du *monocristal* de C_6H_6 se présente sous l'aspect d'une série de doublets que l'on peut facilement rattacher au spectre d'absorption précédemment décrit.

b) Le spectre obtenu avec le benzène *polycristallin sous vide primaire* (vide que donne la pompe à palette) est la reproduction exacte du spectre de luminescence du monocristal.

c) Le spectre du benzène *polycristallin étudié sans aucune précaution* (c'est-à-dire sans vide) débute à 37.112 cm^{-1} et rappelle, par sa structure vibrationnelle, le spectre T_1 — S débutant à 28.997 cm^{-1} dans les mêmes conditions expérimentales.

L'échantillon d'hexadeutérobenzène étudié a été préparé par L. PICHAT, du Service des molécules marquées de l'Energie Atomique à Saclay. Une analyse faite à Saclay a révélé une proportion de 1,5 % de benzène dans le produit dont je me suis servi. La très petite quantité dont je disposais ne m'a pas permis de préparer un monocristal. Néanmoins, le spectre obtenu avec les polycristaux apparaît comme la juxtaposition des spectres correspondant aux cas a) et c) du benzène, auxquels vient s'ajouter, comme il fallait s'y attendre, le spectre de luminescence de C_6H_6 en solution dans C_6D_6 .

Ceci m'a permis de poursuivre ma comparaison par effet isotopique.

Dans cette première partie, je me consacrerai à l'étude détaillée des spectres S — S que j'ai pu rattacher aux spectres d'absorption (spectres de l'exciton de C_6H_6 et C_6D_6) et à celle du spectre de C_6H_6 en solution dans l'hexadeutérobenzène.

Quant aux autres spectres, débutant à 37.112 cm^{-1} pour C_6H_6 et à 37.304 cm^{-1} pour C_6D_6 j'en discuterai l'origine, mais je ne donnerai leur interprétation vibrationnelle que plus loin.

2° SPECTRES DE LUMINESCENCE DE L'EXCITON DE C_6H_6 ET DE C_6D_6 A 20 °K.

Les clichés III et IV (bandes marquées d'un point) reproduisent les spectres de luminescence de l'exciton de C_6H_6 et de C_6D_6 à 20 °K.

Ces spectres se composent d'une série de doublets. On observe que l'écartement des raies qui forment ces doublets n'est pas le même pour C_6H_6 et C_6D_6 , contrairement à ce qui a été constaté en absorption entre les deux composantes de la transition électronique pure polarisée parallèlement à a et c . Il est de 30 cm^{-1} pour C_6H_6 et de 40 cm^{-1} pour C_6D_6 . Je reviendrai, par la suite, sur cette anomalie.

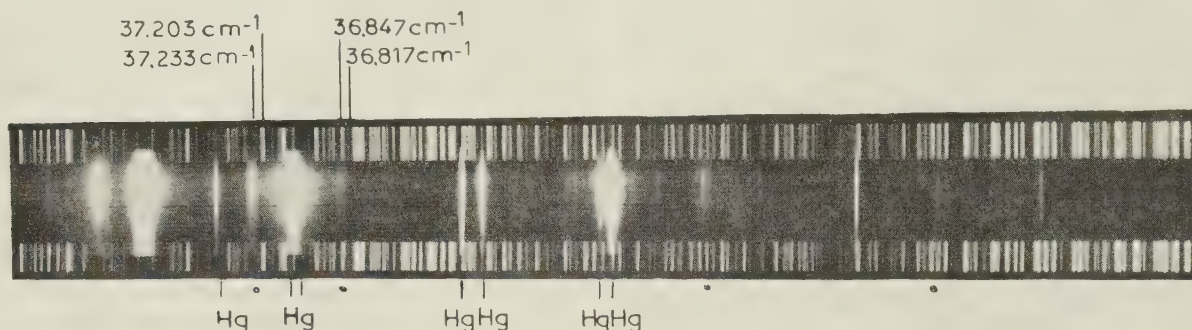
La structure vibrationnelle de ces spectres s'explique aisément à partir des niveaux 37.810 et 37.840 cm^{-1} pour C_6H_6 , et 38.000 et 38.040 cm^{-1} pour C_6D_6 .

Il suffit de soustraire de ces valeurs les fréquences des vibrations internes ε_{2g} et α_{1g} de l'état fondamental, ou leurs combinaisons, pour expliquer toutes

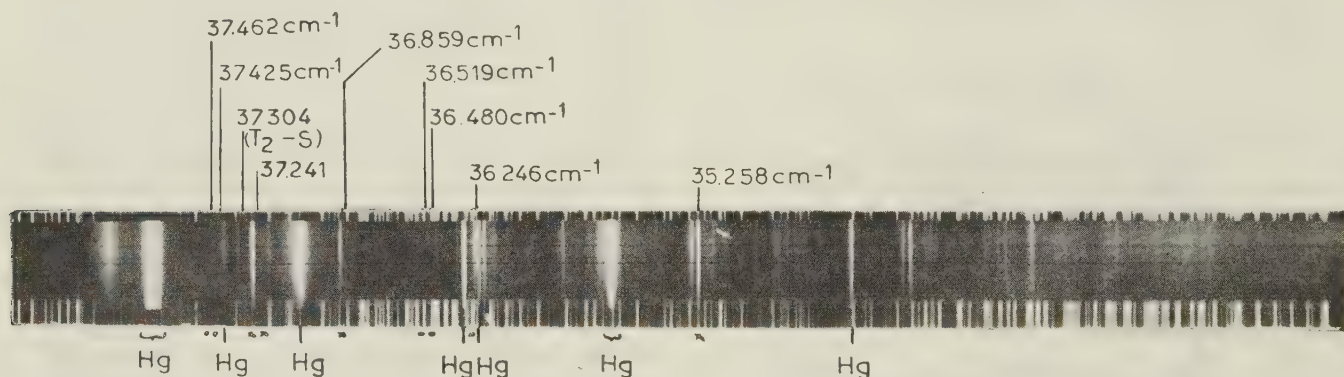
b) Progression $0' - \varepsilon_{2g} - p\alpha_{1g}$:

Cette progression a pour équivalent, dans le spectre de fluorescence de la vapeur, la série B formée des bandes les plus intenses.

On ne trouve dans les deux progressions que deux composantes, les vibrations moléculaires ε_{2g} comme



Cliché III — Spectre de fluorescence de l'exciton du benzène à 20° K. Les principaux doublets sont marqués d'un point.



Cliché IV — Spectre de fluorescence de l'exciton de l'hexadéutérobenzène à 20° K (bandes marquées d'un point) + Spectre du benzène en solution dans C_6D_6 (bandes marquées d'une croix) + Spectre T_2-S de C_6D_6 .

les bandes de ces spectres. On trouvera dans les tableaux II et III le détail de cette interprétation vibrationnelle, qui fait intervenir, en particulier, les deux progressions suivantes:

$$\begin{aligned} 0' - q\alpha_{1g} \\ 0' - \varepsilon_{2g} - p\alpha_{1g} \end{aligned}$$

avec

$$\varepsilon_{2g} = 608 \text{ cm}^{-1} (\text{C}_6\text{H}_6) \text{ et } 577 \text{ cm}^{-1} (\text{C}_6\text{D}_6)$$

et

$$\alpha_{1g} = 923 \text{ cm}^{-1} (\text{C}_6\text{H}_6) \text{ et } 879 \text{ cm}^{-1} (\text{C}_6\text{D}_6)$$

a) Progression $0' - q\alpha_{1g}$:

La progression $0' - q\alpha_{1g}$ n'a pas son équivalent dans le spectre de la vapeur. Elle se rattache à la série de bande d'absorption du cristal possédant deux raies polarisées qui, elle aussi, n'existe pas dans la vapeur. Son apparition est due à l'action du champ cristallin sur la molécule.

les vibrations α_{1g} n'étant pas couplées dans la maille cristalline.

J'ai fait plusieurs expériences avec des monocristaux de C_6H_6 orientés au hasard. Pas plus qu'avec les polycristaux sous vide primaire je n'ai obtenu la troisième composante de l'exciton prévue par WINSTON (6), FOX et SCHNEPP (7), et parallèle à l'axe *b*. Ceci proviendrait du fait que cette transition est très faible, la structure de la maille étant telle que les quatre molécules de la maille seraient sensiblement parallèles, deux à deux, comme le suppose DAVYDOV dans ses calculs.

c) Variation de l'écartement D_ε des composantes excitoniques avec la température:

On vient de voir que l'écartement des composantes de l'exciton du benzène varie quand on passe

de l'absorption ($D\varepsilon = 40 \text{ cm}^{-1}$) à la luminescence ($D\varepsilon = 30 \text{ cm}^{-1}$). La comparaison de ces résultats, obtenus à 20 °K, avec ceux de BROUDE, MEDVEDEV et PIKHOTJKO ⁽¹¹⁾ à 83 ° K en absorption

3° SPECTRE DU BENZÈNE EN SOLUTION DANS L'HEXANE A 20 °K A DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS.

L'aspect des spectres obtenus dépend de la concentration du benzène utilisé.

TABLEAU II

Spectre de l'exciton en fluorescence du monocristal de benzène à 20 °K. Interprétation variationnelle; (I: intensité des bandes F: forte, m: moyenne, f: faible, l: large), $D\varepsilon$ = écartement des composantes. $\Delta\nu = \nu$ observé — ν calculé.

$\nu \text{ cm}^{-1}$	$D\varepsilon$	I	Interprétation vibrationnelle	$\Delta\nu \text{ cm}^{-1}$
37.233	30	F; l	37.840 — 608 = 37.232	1
37.203		F; l	37.810 — 608 = 37.202	1
36.847	30	m	37.840 — 992 = 36.848	— 1
36.817		m	37.810 — 992 = 36.818	— 1
36.238	31	f	37.840 — 1.600 (*) = 36.240	— 2
36.207		f	37.810 — 1.600 = 36.210	— 3
35.852	32	f	37.840 — 2 × 992 = 35.856	— 4
35.820		f	37.810 — 2 × 992 = 35.826	— 6
35.245	25	F; l	37.840 — 1 600 — 992 = 35.248	— 3
35.220		(m — F); l	37.810 — 1 600 — 992 = 35.218	2
34.246	27	(m — F); l	37.840 — 1 600 — 2 × 992 = 34.246	0
34.229		f; l	37.810 — 1.600 — 2 × 992 = 34.226	3

(*) 1.600 = 608 + 992.

TABLEAU III

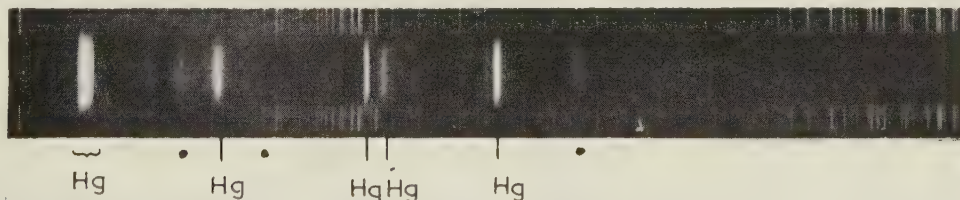
Interprétation vibrationnelle du spectre de l'exciton en fluorescence du cristal de C_6D_6 .

$\nu \text{ cm}^{-1}$	$D\varepsilon$	I	Interprétation vibrationnelle	$\Delta\nu \text{ cm}^{-1}$
37.464	38	m — f	38.043 — 577 = 37.466	— 2
37.426		m — f	38.003 — 577 = 37.426	0
36.519	40	m — f; l	38.043 — 577 = 943 — 36.523	— 4
36.479		m — f; l	38.003 — 577 — 943 = 36.483	— 4
35.653	38	f	38.043 — 1.520 (*) — 867 = 35.653	0
35.615		f	38.003 — 1.520 — 867 = 35.616	— 1

(*) 1.520 = 577 + 943.

($D\varepsilon = 25 \text{ cm}^{-1}$), et ceux que j'ai moi-même obtenus, à la même température, en luminescence ($D\varepsilon$ non

a) Pour les faibles concentrations: on retrouve les spectres du benzène polycristallin (spectre débutant



Cliché V — Spectre de fluorescence de l'exciton du benzène à 83° K. Les principales bandes sont marqués d'un point.

mesurable) — voir cliché V — montre que $D\varepsilon$ diminue dans les cas suivants:

à 37.112 cm^{-1} et 28.997 cm^{-1}) qui subissent sous l'effet du solvant un très faible déplacement. Ces spectres seront étudiés plus tard.

- α) Quand la température augmente;
- β) Lorsqu'on passe de l'absorption à la luminescence à la même température.

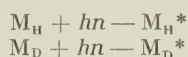
b) Pour les fortes concentrations: on retrouve le spectre de l'exciton obtenu avec le monocristal. Ce résultat n'est pas surprenant: il faut, seulement,

admettre qu'aux grandes concentrations le refroidissement de la solution donne naissance à des monocristaux de benzène qui permettent au phénomène excitonique de se produire. Cette explication rejoint la remarque suivante de WOLF⁽¹⁷⁾ qui a étudié les spectres du naphthalène en solution dans le durène, à différentes concentrations. La transition électronique pure du spectre du naphthalène — assez fine aux faibles concentrations — subit un élargissement de quelques cm^{-1} lorsque la concentration croît.

4° SPECTRE DE LUMINESCENCE DU BENZÈNE EN SOLUTION ÉTENDUE DANS L'HEXADEUTÉROBENZÈNE (1,5 %).

Comme la transition électronique pure de la molécule du benzène se trouve à une énergie de 200 cm^{-1} plus basse que celle de l'hexadeutérobenzène (C_6H_6 — 38.090 cm^{-1}), (C_6D_6 — 38.290 cm^{-1}); il y a possibilité de transfert de l'énergie des molécules de C_6D_6 aux molécules de C_6H_6 . C'est un cas de fluorescence sensibilisée.

L'excitation lumineuse excite, à la fois, les molécules de C_6H_6 (M_H) et les molécules de C_6D_6 (M_D):



Étudions le comportement de M_D^* et de M_H^* , et les différents processus auxquels elles peuvent participer.

M_D^* peut transmettre son énergie d'excitation dans une collision de seconde espèce :

a) Soit à des molécules de C_6D_6 non excitées M_D , et donner par là naissance à des ondes excitoniques se propageant dans le cristal.

b) Soit à des molécules de C_6H_6 non excitées M_H suivant le processus classique de la fluorescence sensibilisée. $\text{M}_\text{D}^* + \text{M}_\text{H} \rightarrow \text{M}_\text{H}^* + \text{M}_\text{D}$ + de l'énergie thermique se dissipant dans le réseau.

par l'onde d'excitation. Ceci explique l'intensité du spectre observé (voir cliché IV, bandes marquées d'une croix).

Les molécules du benzène excitées soit directement par absorption, soit par sensibilisation, ne peuvent donner naissance à des ondes excitoniques à cause de la faible concentration du benzène (1,5 %) qui entraîne un espacement trop grand des molécules pour permettre des interactions de résonance. Toutefois, les molécules du benzène M_H subiront l'influence du milieu environnant et le spectre de luminescence se trouvera déplacé par rapport à celui de la vapeur.

Ce déplacement représente l'énergie d'interaction entre la molécule du benzène et son entourage quand celle-ci passe de l'état normal à l'état excité.

Or, dans le cas étudié, il est intéressant de noter que la molécule du benzène occupe certainement la place d'une molécule d'hexadeutérobenzène dans l'édifice cristallin (place qu'elle aurait pu occuper dans son propre cristal vu l'identité des deux structures cristallines et la similitude des deux molécules).

Donc, dans le calcul de l'influence de l'entourage, il faudra seulement substituer les molécules de C_6H_6 à celles de C_6D_6 , et, dans l'évaluation d'une interaction, une telle substitution altérerait peu ou pas le résultat.

Aussi faut-il s'attendre à trouver pour le déplacement du spectre de fluorescence, quand on passe de la vapeur au cas considéré, la valeur du terme D, que donne la formule théorique pour le benzène :

$$\Delta E_{\text{crist}} = \Delta E_{\text{vap}} + D + \epsilon_i$$

La concordance entre la valeur expérimentale $37\,852 \text{ cm}^{-1}$ (voir tableau IV) et la valeur prévue pour $\Delta E_{\text{vap}} + D$ à partir du spectre d'absorption $37\,856 \text{ cm}^{-1}$ est très satisfaisante.

TABLEAU IV

Interprétation vibrationnelle du spectre de luminescence du benzène en solution diluée (1,5 %) dans l'hexadeutérobenzène à 20°K .

$\nu \text{ cm}^{-1}$	I	Interprétation vibrationnelle	$\Delta \nu \text{ cm}^{-1}$
37.852	m	0' — 0"	
37.241	TTF	37.852 — 608 = 37.244	— 3
37.175	m	37.852 — 608 — 67 = 37.177	— 2
36.859	F	37.852 — 992 = 36.860	— 1
36.791	m — f	37.852 — 992 — 67 = 36.793	— 2
36.748	m — f	37.852 — 110 — 992 = 36.750	— 2
36.246	F	37.852 — 608 — 992 = 36.252	— 6
36.178	f	37.852 — 608 — 992 — 67 = 36.185	— 7
35.871	F	37.852 — 2 × 992 = 35.868	+ 3
35.258	T.F.	37.852 — 608 — 2 × 992 = 35.260	— 2
35.067	f	37.852 — 608 — 992 — 1.178 = 35.072	— 5

Le premier processus est à l'origine du spectre de l'exciton de C_6D_6 dont il a été fait mention plus haut.

Le second favorise l'excitation des molécules de benzène situées dans la portion du cristal atteinte

L'apparition de la transition électronique pure $37\,852 \text{ cm}^{-1}$ (dont on ne peut cependant pas apprécier l'intensité car elle se trouve intercalée entre deux raies de mercure), pourtant interdite par la symétrie moléculaire ($^1\text{B}_{2u} \rightarrow ^1\text{A}_{1g}$) ne surprend pas : l'entou-

rage perturbe la symétrie (celle-ci passe de D_{6h} à C_1) et transforme cette transition initialement interdite en transition permise.

C'est un argument semblable qu'utilisent BAYLISS et HULME ⁽¹⁸⁾ pour expliquer l'apparition d'une faible bande (précisons qu'il s'agit, plutôt, d'un épaulement) observée dans les spectres d'absorption du benzène dans différents solvants et attribuée par ces auteurs à la transition électronique pure du benzène.

Les autres bandes du spectre s'expliquent en retranchant de 37.852 cm^{-1} les nombres d'ondes des vibrations de l'état fondamental de symétrie α_{1g} et ϵ_{2g} , ou leurs combinaisons. Les bandes les plus intenses sont suivies de bandes beaucoup plus faibles que l'on attribue à des vibrations externes de pivotement.

Le nombre d'ondes d'une de ces vibrations externes, $68-70\text{ cm}^{-1}$, par exemple, concorde avec la valeur que donne par extrapolation la formule empirique de MIZUSHIMA. Le tableau IV donne le détail de cette interprétation vibrationnelle.

5° ORIGINE DES SPECTRES DES POLICRISTAUX DE BENZÈNE ET D'HEXADEUTÉROBENZÈNE, A $20\text{ }^\circ\text{K}$, DANS L'U.V.

Je n'ai pas pu rattacher les spectres de luminescence débutant à 37.112 cm^{-1} pour C_6H_6 et 37.304 cm^{-1} pour C_6D_6 aux spectres d'absorption précédemment décrits. La ressemblance frappante existant entre les spectres du benzène débutant respectivement à 37.112 cm^{-1} et 28.997 cm^{-1} m'a conduit à attribuer ces spectres à des transitions $T \rightarrow S$. Je les appellerai, dorénavant, les spectres $T_2 \rightarrow S$, pour les distinguer des spectres $T_1 \rightarrow S$ liés aux états triplets de plus basse énergie.

L'hypothèse ci-dessus semble à première vue en contradiction avec la règle généralement admise en spectroscopie, selon laquelle le niveau de multiplicité donnée, émetteur de luminescence, est le niveau de plus basse énergie. Si l'expérience a confirmé cette règle dans le cas des transitions $S \rightarrow S$, elle a révélé plusieurs exceptions dans le cas des transitions $T \rightarrow S$.

C'est ainsi que KASHA et NAUMAN ⁽¹⁹⁾ ont mis en évidence, pour le naphthalène $C_{10}H_8$, un second état triplet luminescent à 29.945 cm^{-1} , le premier étant à 21.284 cm^{-1} . McCLURE et SCHNEPP ⁽²⁰⁾ ont confirmé ce résultat.

J'ai observé en absorption et en luminescence, dans le cas $C_{10}D_8$, une bande à $30\,045\text{ cm}^{-1}$, qui est justifiable de la même interprétation, ce qui présente une vérification par effet isotopique de ce résultat.

SIDMAN et McCLURE ⁽²¹⁾ ont été amenés à admettre l'existence d'un second triplet luminescent au cours de leur étude sur le biacétyle et le biacétyle *d*-6.

D'autre part, une telle hypothèse confirmerait les

prévisions théoriques de MULLIKEN ⁽²²⁾ et PARISER ⁽²³⁾. En effet, MULLIKEN prévoit dans cette région un état triplet de symétrie ${}^3E_{1u}$, et Pariser deux, de symétrie ${}^3E_{1u}$ et ${}^3B_{2u}$.

III. — NAPHTALÈNE ET OCTODÉUTÉRONAPHTALÈNE.

A. — Structure cristalline et description des résultats expérimentaux.

1° STRUCTURE CRISTALLINE.

La structure cristalline du naphthalène a été étudiée par ROBERTSON ⁽²⁴⁾.

Le cristal monoclinique appartient au groupe C_{2h}^5 . Il possède pour éléments de symétrie un axe binaire (b) et un plan de symétrie avec glissement (a , c). Les dimensions de la maille élémentaire sont : $a = 8,29\text{ Å}$, $b = 5,95\text{ Å}$, $c = 8,68\text{ Å}$. L'angle $\beta = (ac)$ est égal à $122,7^\circ$. La maille contient deux molécules. La figure 5 donne leur position dans la maille.

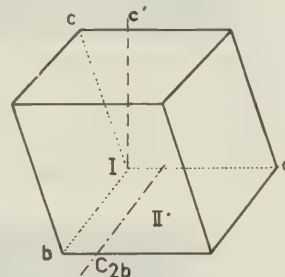


Fig. 5.

On connaît, par l'étude des R.X. l'orientation des axes L , M , N (L est l'axe long, M l'axe court de la molécule, N l'axe perpendiculaire au plan de la molécule) par rapport au trièdre constitué par les arêtes a et b de la maille, et c .

Voici le tableau des carrés des cosinus directeurs qui lient les axes L , M , N , aux axes a , b , c' . c' est perpendiculaire au plan des arêtes a et b de la maille (plan $0\,01$).

	L	M	N
a	0,185	0,102	0,706
b	0,048	0,774	0,706
c'	0,774	0,130	0,102

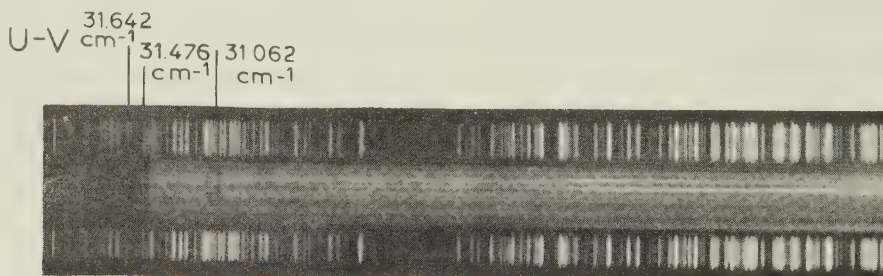
On en déduit facilement les carrés des cosinus directeurs des mêmes axes L , M , N par rapport au trièdre g , m , p , de l'ellipsoïde des indices. — PESTEIL ⁽²⁵⁾

a mesuré l'angle de l'axe c' avec l'axe g de plus grand indice; il a obtenu 25 dg; BENEL avait trouvé 20 dg environ ⁽²⁶⁾. — J'ai reproduit ci-dessous le tableau des cosinus directeurs (L, M, N) (g , m , p) emprunté à la thèse de PESTEIL :

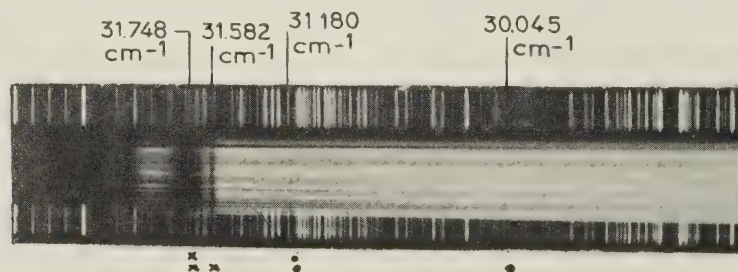
	L	M	N
p	0,000	0,195	0,805
m	0,048	0,767	0,183
g	0,951	0,040	0,007

2° SPECTRES D'ABSORPTION.

Le spectre d'absorption du monocristal de naphthalène, en lumière polarisée à 20 °K, a été obtenu et étudié par PRIKHOTJKO ⁽²⁷⁾ et McCLURE ^(20, 27). Le spectre d'absorption du naphthalène à 20 °K présente les bandes suivantes :



Cliché VI — Spectre d'absorption d'une lame polycristalline de naphthalène à 20 °K en lumière naturelle.



Cliché VII — Spectre d'absorption d'une lame polycristalline d'octodéutéronaphtalène à 20 °K en lumière naturelle.

a) Une bande très fine à 29.945 cm^{-1} , observable avec un cristal de plusieurs mm d'épaisseur; cette bande est deux fois plus intense dans la direction b que dans les directions a et c . On l'observe en luminescence. KAHSA et NAUMAN ⁽¹⁹⁾ l'ont attribuée à la transition électronique pure du spectre $T_2 \rightarrow S$ de C_{10}H_8 . McCLURE et SCHNEPP ⁽²⁰⁾ ont confirmé cette attribution.

b) Une bande fine à 31.062 cm^{-1} d'après McCLURE, cette bande a une polarisation de 70 % le long de l'axe b . Cette bande n'est observable qu'à partir d'une épaisseur de 20 μ . Il est remarquable que cette bande reste fine même lorsqu'on passe d'une épais-

seur de 20 μ à 2.000 μ (sa demi-largeur passe de 3 à 9 cm^{-1}). Elle coïncide avec une bande intense du spectre de luminescence.

c) Entre 31.062 cm^{-1} et 33.600 cm^{-1} , il existe de nombreuses bandes : l'une est polarisée parallèlement à l'axe a et est située à 31.476 cm^{-1} ; elle n'est observable qu'à partir d'une épaisseur cristalline de 2 μ . L'autre polarisée parallèlement à l'axe b , et située à 31.642 cm^{-1} , est beaucoup plus intense et plus large que la précédente, pour une épaisseur donnée du cristal.

J'ai photographié, sur le cliché VI, le spectre d'absorption d'une lame polycristalline de C_{10}H_8 à 20 °K, en lumière naturelle. Le lecteur pourra le comparer au cliché VII qui reproduit le spectre d'absorption de C_{10}D_8 obtenu dans les mêmes conditions et où l'on observe les bandes suivantes :

a) marquée d'un point une bande extrêmement fine à 30.045 cm^{-1} , observable aussi sur le spectre de luminescence. C'est l'homologue de la bande 29.945 cm^{-1} de C_{10}H_8 . C'est donc la transition électronique pure $0' \rightarrow 0''$ du spectre $T_2 \rightarrow S$ de C_{10}D_8 .

b) marquée de deux points, une bande fine à 31.180 cm^{-1} . Elle coïncide avec la première bande (très intense) du spectre de luminescence. C'est l'homologue de la bande 31.062 cm^{-1} du naphthalène.

c) respectivement marquées d'une et de deux croix, on observe une bande intense assez fine à 31.582 cm^{-1} et une bande plus intense et plus large dont le milieu se situe à 31.748 cm^{-1} ($\pm 20 \text{ cm}^{-1}$). Elles sont les

homologues respectives des bandes 31.476 cm^{-1} et 31.642 cm^{-1} du naphthalène. Notons que les quatre bandes ont une finesse décroissante comme leurs homologues de C_{10}H_8 dans l'ordre d'énumération.

3° SPECTRES DE FLOUORESCENCE.

OBRÉIMOV et SHABALDAS ⁽²⁹⁾ ont publié, les premiers, le spectre de fluorescence de C_{10}H_8 à 20°K .

Leur spectre débute à 31.960 cm^{-1} , mais la première bande intense de ce spectre se situe à 31.062 cm^{-1} . La coïncidence de cette bande de fluorescence avec une bande d'absorption les a conduits à l'attribuer à la transition électronique pure et à bâtir, à partir d'elle, toute leur structure vibrationnelle, sur laquelle je me propose de revenir.

Le premier, Pesteil ^(24, 30) a observé que le spectre de fluorescence de C_{10}H_8 , à la température ordinaire est composé de bandes différemment polarisées.

McCLURE ⁽²⁰⁾ a étudié le même spectre à 20°K . Il a observé :

a) au-dessous de 31.062 cm^{-1} , aucune polarisation totale, mais seulement une différence d'intensité : le spectre (*b*) est deux fois plus intense que le spectre (*a*),

b) au-dessus de 31.062 cm^{-1} une bande polarisée suivant l'axe (*a*) à 31.463 cm^{-1} , donc à -13 cm^{-1} de la bande 31.476 cm^{-1} observable en absorption. McCLURE ⁽²⁰⁾ attribue ce déplacement de 13 cm^{-1} à un phénomène de réabsorption.

Afin de déterminer l'origine de la bande 31.062 cm^{-1} McCLURE ⁽²⁰⁾ a été amené à étudier le spectre de

fluorescence de C_{10}D_8 . Mes résultats expérimentaux, dans ce domaine, ne concordent pas avec les siens.

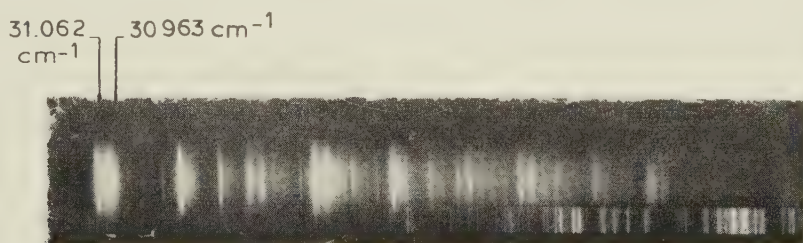
McCLURE a observé une bande polarisée suivant l'axe *a* à 31.582 cm^{-1} et deux bandes non totalement polarisées à 31.169 cm^{-1} (intensité moyenne) et à 31.154 cm^{-1} (forte intensité), que je n'ai pas retrouvées sur mon spectre et qui pourraient être les équivalentes, selon lui, de la bande 31.062 cm^{-1} de C_{10}H_8 .

L'échantillon de C_{10}D_8 , utilisé par McCLURE contenait jusqu'à 20 % de $\text{C}_{10}\text{D}_7\text{H}$, l'atome H étant placé soit en position α , soit en position β , et une fluorescence sensibilisée de ces deux corps $\text{C}_{10}\text{D}_7\text{H}_{(\alpha)}$ et $\text{C}_{10}\text{D}_7\text{H}_{(\beta)}$, par C_{10}D_8 pouvait se produire. Ceci peut expliquer l'apparition des bandes 31.169 cm^{-1} et 31.154 cm^{-1} . Cette explication se trouve confirmée par le spectre de fluorescence de C_{10}D_8 en solution solide dans le durène à 20°K , publié par McCLURE ⁽³¹⁾, où l'on trouve trois bandes à 31.178 , 31.167 et 31.155 cm^{-1} . Dans son interprétation, McCLURE attribue les deux derniers aux deux impuretés $\text{C}_{10}\text{D}_7\text{H}_{(\alpha)}$ et $\text{C}_{10}\text{D}_7\text{H}_{(\beta)}$.

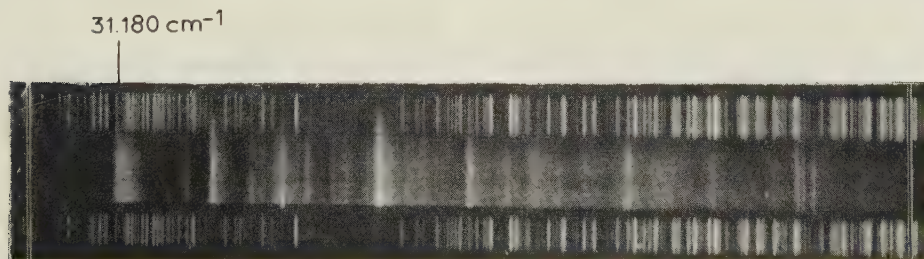
La première (31.178 cm^{-1}) correspond à la bande 31.180 cm^{-1} que j'ai observée en fluorescence et en absorption, et qui fait défaut dans le spectre de fluorescence obtenu par McCLURE.

J'ai reproduit sur les clichés VIII et IX, les spectres de fluorescence de C_{10}H_8 et de C_{10}D_8 à 20°K en lumière, non polarisée. Un filtre de chlore placé sur le faisceau incident élimine efficacement les raies du mercure qui pourraient venir s'intercaler entre les bandes de fluorescence ou les cacher.

Le spectre de fluorescence de C_{10}H_8 débute par



Cliché VIII — Spectre de fluorescence du naphthalène à 20°K en lumière naturelle.



Cliché IX — Spectre de l'octodeutéronaphtalène à 20°K en lumière naturelle.

une bande très intense située à 31.062 cm^{-1} , je n'ai pas retrouvé les bandes situées au-dessus de 30.062 cm^{-1} , obtenues par SHABALDAS et OBRIMOV et McCURE. On retrouvera dans la première colonne du tableau VI la position des différentes bandes de ce spectre qui concordent avec les résultats des publications antérieures.

fréquence de certaines vibrations α_{1g} de l'état fondamental. En effet, on a :

$$\begin{aligned} 752 - 492 &= 260 \text{ cm}^{-1} \\ 862 - 492 &= 370 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Ceci permet de supposer que les bandes 31.180,

TABLEAU V

Interprétation de la structure vibrationnelle du spectre de fluorescence de l'octodéutéronaphtalène à 20°K .

$$\nu_{b'} = 31.674 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{a'} = 31.660 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_a = 31.582 \text{ cm}^{-1} \text{ composante } a \text{ de l'exciton observable en absorption.}$$

I	ν' obs.	Série (b')	Série (a')	(Série (a))	ν' calc.
F	31.180	$\nu_{b'}$ — 492			31.182
m.F	31.128	$\nu_{b'}$ — 492 — 52 (ν_{cx})			31.130
tf	31.002	$\nu_{b'}$ — 492 — 180 (β_{2g})			31.002
tf	30.921	$\nu_{b'}$ — 752			30.922
tf	30.827			ν_a — 752	30.830
m	30.813	$\nu_{b'}$ — 862			30.812
f	30.694	$\nu_{b'}$ — 2×492			30.690
F	30.677		$\nu_{a'}$ — 2×492		30.676
f	30.485	$\nu_{b'}$ — 492 — 694			30.488
m	30.471		$\nu_{a'}$ — 492 — 694		30.474
m — f	30.416		$\nu_{a'}$ — 492 — 2		30.416
m	30.342			ν_a — 492 — 752	30.338
tf	30.318	$\nu_{b'}$ — 492 — 862			30.320
m — F	30.308		$\nu_{a'}$ — 492 — 862		30.306
tf	30.230	$\nu_{b'}$ — 694 — 752			30.228
f	30.195	$\nu_{b'}$ — 3×492			30.198
F	30.178	$\nu_{b'}$ — 492 — 1.006			30.176
tf	30.108		$\nu_{a'}$ — 694 — 862		30.104
m	30.043				
f	30.002	$\nu_{b'}$ — 2×492 — 694			29.996
m	29.968	$\nu_{b'}$ — 694 — 1.006			29.974
			$\nu_{a'}$ — 694 — 1.006		29.960
m — f	29.846			ν_a — 2×492 — 752	29.846
f	29.796	$\nu_{b'}$ — 492 — 1.382			29.800
TF	29.777		$\nu_{a'}$ — 492 — 2×694		29.780
			$\nu_{a'}$ — 492 — 1.382		29.786
f — l	29.634	$\nu_{b'}$ — 492 — 1.548			29.634
f	29.565	$\nu_{b'}$ — 492 — 752 — 862			29.568
m	29.537	$\nu_{b'}$ — 752 — 1.382			29.540
		$\nu_{b'}$ — 2×694 — 752			29.534
m	29.299	$\nu_{b'}$ — $2(492 + 694)$			29.302
m — F	29.281	$\nu_{b'}$ — 2×694 — 1.006	$\nu_{a'}$ — 2×492 — 1.382		29.294
					29.280

Le spectre de fluorescence de C_{10}D_8 , qui n'a jamais été publié jusqu'à présent et qui débute par une bande de forte intensité 31.180 cm^{-1} va être l'objet d'une description détaillée qui va aider à comprendre la structure vibrationnelle que je proposerai par la suite. On trouvera dans la première colonne du tableau V, la position des différentes bandes de ce spectre.

a) La bande à 31.180 cm^{-1} est suivie, entre autres, par deux bandes à 30.921 cm^{-1} et 30.813 cm^{-1} , donc distantes de la première de 259 à 367 cm^{-1} . Ces valeurs sont très voisines des différences de

30.920 et 30.813 cm^{-1} pourraient être respectivement liées aux niveaux vibrationnels 492, 752 et 862 cm^{-1} de l'état fondamental.

b) Presque toutes les bandes intenses de ce spectre sont précédées de bandes beaucoup moins intenses qui en sont distantes de 10 à 19 cm^{-1} . Citons les exemples suivants :

$$\begin{aligned} 30.694 (f) &- 30.677 (F) = 17 \text{ cm}^{-1} \\ 30.485 (f) &- 30.471 (F) = 14 \text{ cm}^{-1} \\ 30.318 (t.f) &- 30.308 (mF) = 10 \text{ cm}^{-1} \\ 30.195 (f) &- 30.178 (F) = 17 \text{ cm}^{-1} \\ 29.796 (f) &- 29.777 (T.F.) = 19 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

On ne peut pas attribuer cette séparation à un couplage des oscillations des molécules dans la maille, car le couplage le plus important enregistré dans le cas du cristal de naphthalène, par PIMENTEL et Mc CLELLAN⁽³²⁾ en absorption infrarouge, et par NEDUNGADI⁽³³⁾ en diffusion Raman, produit des écarts qui sont respectivement de 8 cm⁻¹ pour la vibration 779 cm⁻¹, et de 5 cm⁻¹ pour les vibrations α_{1g} 512 et 1.576 cm⁻¹.

c) Les différences de fréquences qui séparent ces bandes de faible intensité, de la première bande intense à 31.180 cm⁻¹, sont très voisines des fréquences des vibrations α_{1g} de l'état fondamental de C₁₀D₈ ou certaines de leurs combinaisons. Ainsi, on peut vérifier que l'intervalle :

$$31.180 - 30.694 = 486 \text{ cm}^{-1}$$

est proche de 492 cm⁻¹ (α_{1g})

$$31.180 - 30.485 = 695 \text{ cm}^{-1}$$

est proche de 694 cm⁻¹ (α_{1g})

$$31.180 - 30.318 = 862 \text{ cm}^{-1}$$

est égal à 862 cm⁻¹ (α_{1g})

$$31.180 - 30.195 = 985 \text{ cm}^{-1}$$

est proche de 984 = 2 × 492 cm⁻¹

$$31.180 - 29.796 = 1.384 \text{ cm}^{-1}$$

est proche de 1.382 cm⁻¹ (α_{1g})

Soulignons, d'autre part, que dans le spectre de fluorescence de C₁₀D₈ en solution solide dans le durène à 20 °K⁽³⁰⁾, on retrouve la plupart de ces bandes de faible intensité, ainsi que la première (31.180 cm⁻¹) déplacées de 1 à 3 cm⁻¹ vers le rouge. On a, par exemple :

dans le cristal	31.180	31.485	30.195	29.796 cm ⁻¹
dans la solution	31.178	30.484	30.192	29.796 cm ⁻¹

TABLEAU VI

Interprétation de la structure vibrationnelle du spectre de fluorescence du naphthalène à 20 °K.

$$\nu_{b'} = 31\,574 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{a'} = 31\,562 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_a = 31\,476 \text{ cm}^{-1} \text{ composante } a \text{ de l'exciton observable en absorption.}$$

I	ν obs.	Série (b')	Série (a')	Série (a)	ν calc
F	31.062	$\nu_{b'} - 512$			31.062
m	31.015	$\nu_{b'} - 512 - 47(\nu_{cx})$			31.015
F	30.963	$\nu_{b'} - 611 (\beta_{1g})$		$\nu_a - 512$	30.963
tf	30.870	$\nu_{b'} - 512 - 191 (\beta_{2g})$			30.964
	30.698	$\nu_{b'} - 879 (\beta_{1g})$			30.871
F	30.539		$\nu_{a'} - 2 \times 512$		30.695
m — f	30.431	$\nu_{b'} - 1.145 (\beta_{1g})$			30.538
f	30.378	$\nu_{b'} - 581(\beta_{3u}) - 620(\beta_{2u})$			30.429
m — F	30.288		$\nu_{a'} - 512 - 762$		30.373
m	30.270	$\nu_{b'} - 588(\beta_{3g}) - 715(\beta_{2g})$			30.288
m	30.258	$\nu_{b'} - 476(\beta_{1u}) - 842(\alpha_u)$			30.271
f	30.200			$\nu_a - 512 - 762$	30.256
m	30.131	$\nu_{b'} - 1.439 (\beta_{1g})$			30.202
m — F	30.108		$\nu_{a'} - 512 - 943$		30.135
	30.041	$\nu_{b'} - 2 \times 512$			30.107
	30.020	$\nu_{b'} - 611 (\beta_{1g}) - 943$			30.038
			$\nu_{a'} - 3 \times 512$		30.020
				$\nu_a - 512 - 943$	30.026
f — m	29.943				30.021
	29.936	$\nu_{b'} - 611(\beta_{1g}) - 1.024$		$\nu_a - 512 - 1.024$	29.939
	29.724	$\nu_{b'} - 611(\beta_{1g}) - 1.240$			29.940
					29.723
					29.724
F	29.683	$\nu_{b'} - 512 - 1.379$			29.683
F	29.674		$\nu_{a'} - 512 - 1.379$		29.671
m — F	29.593		$\nu_{a'} - 943 - 1.024$		29.595
f	29.576	$\nu_{b'} - 762 - 1.240$			29.572
m — F	29.521		$\nu_{a'} - 512 - 2 \times 762$		29.521
f	29.385	$\nu_{b'} - 611 (\beta_{1g}) - 1.576$			29.387
				$\nu_a - 512 - 1.576$	29.388
	29.250	$\nu_{b'} - 943 - 1.379$			29.252
F	29.160		$\nu_{a'} - 2 \times 512 - 1.379$		29.159
F	29.154		$\nu_{a'} - 1.024 - 1.379$		29.159

B. — Discussion des résultats obtenus.

1° ONDES EXCITONIQUES.

DAVYDOV ⁽⁵⁾ a appliqué sa théorie générale de l'exciton dans les cristaux aromatiques au cas du naphthalène. A chaque fonction d'onde moléculaire correspondent dans le cristal deux fonctions d'onde excitonique ($Z = 2$). Les transitions moléculaires $g \longleftrightarrow g$ interdites par la symétrie ne donnent lieu à aucune transition permise observable dans le cristal. Par contre, à chacune des deux transitions moléculaires permises par la symétrie

$${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1B_{iu} \quad (i = 2 \text{ ou } 3)$$

correspondent dans le cristal deux composantes :

- a) l'une polarisée parallèlement à l'axe b : (A_u);
- b) l'autre polarisée parallèlement au plan (ac) : (B_u).

CRAIG et HOBBS ⁽¹⁶⁾ ont confirmé les résultats de DAVYDOV.

2° SPECTRES D'ABSORPTION.

McCLURE ⁽²⁾, après comparaison entre les spectres d'absorption en lumière polarisée du monocristal de $C_{10}H_8$ et de la solution solide de $C_{10}H_8$ dans le durène, a attribué les bandes 31.476 cm^{-1} (polarisée parallèlement à l'axe a) et 31.642 cm^{-1} (polarisée parallèlement à l'axe b) aux deux composantes électroniques a et b de l'exciton. Cela prouve, d'après les prévisions théoriques que l'on a affaire à une transition permise $A_{1g} \longrightarrow B_{iu}$ pour la molécule libre. Le faible écartement de ces deux composantes ($D\varepsilon = 31.642 - 31.476 \text{ cm}^{-1}$) montre la faible valeur du moment dipolaire de cette transition pour la molécule libre. On peut étendre ces conclusions de McCLURE sur $C_{10}H_8$ à $C_{10}D_8$; les bandes 31.582 cm^{-1} et 31.748 cm^{-1} ($\pm 20 \text{ cm}^{-1}$) sont donc respectivement les composantes électroniques a et b de l'exciton. On retrouve entre elles un écartement $D\varepsilon$ égal à $166 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ donc presque identique à celui qu'on trouve dans le cas de $C_{10}H_8$ (voir figure 6). Ceci prouve que les actions intermoléculaires sont presque les mêmes dans les deux cristaux. C'est la généralisation d'une remarque déjà faite pour le benzène et l'hexadéutérobenzène.

Reste à déterminer l'origine des bandes situées à 31.062 cm^{-1} ($C_{10}H_8$) et 31.180 cm^{-1} ($C_{10}D_8$), observables en absorption et en luminescence. La comparaison isotopique permet de résoudre ce problème et d'attribuer à ces deux bandes une origine vibro-électronique. En effet, quand on compare les intervalles de fréquence qui les séparent respectivement de 31.476 cm^{-1} et 31.582 cm^{-1} , composantes électroniques (a) de l'exciton (figure 6), on s'aperçoit que cet intervalle va dans le sens d'une variation vibra-

tionnelle sous l'effet isotopique : de 414 cm^{-1} pour $C_{10}H_8$, il se réduit à 402 cm^{-1} pour $C_{10}D_8$. Cette conclusion va à l'encontre de celle à laquelle ont abouti McCLURE et SCHNEPP à partir de la comparaison

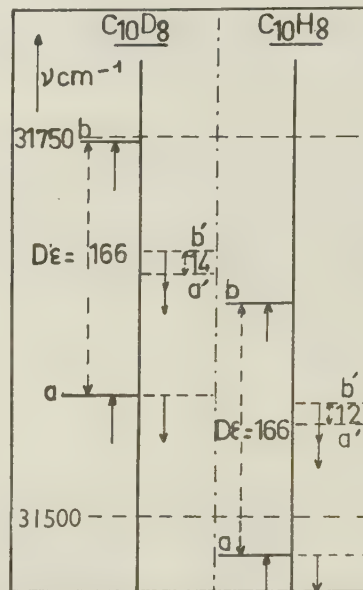


Fig. 6.

des spectres de fluorescence en lumière polarisée à $20^\circ K$ de $C_{10}H_8$ et $C_{10}D_8$. Mais j'ai fait la critique plus haut (p. 19) de ce travail de McCLURE et de SCHNEPP.

L'origine vibro-électronique des bandes situées à 31.062 cm^{-1} et 31.180 cm^{-1} se trouve confirmée par la présence des bandes situées à 31.045 cm^{-1} et 31.178 cm^{-1} dans les spectres de fluorescence de $C_{10}H_8$ et de $C_{10}D_8$ en solution dans le durène à $20^\circ K$, attribuables respectivement aux vibrations 512 et 492 cm^{-1} de l'état fondamental. On peut vérifier :

$$\begin{aligned} 31.045 &\rightarrow 31.554 - 512 = 31.042 \text{ cm}^{-1} \\ 31.178 &\rightarrow 31.670 - 492 = 31.178 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

3° SPECTRE DE FLUORESCENCE DE $C_{10}D_8$.

Toutes les remarques, faites plus haut sur l'aspect de ce spectre, m'ont suggéré que les bandes de faible et forte intensité pourraient former deux séries ayant des origines électroniques différentes.

Les deux transitions électroniques pures liées à ces deux niveaux n'apparaissent pas en absorption; elles se situeraient vers le milieu de l'intervalle qui sépare les composantes électroniques de l'exciton 31.582 (a) et 31.748 (b) cm^{-1} observables en absorption.

La transition électronique pure liée à la série de faible intensité se situerait à 31.674 cm^{-1} (ν_b) et

celle de la série de forte intensité à 31.660 cm^{-1} (ν_a') (fig. 7).

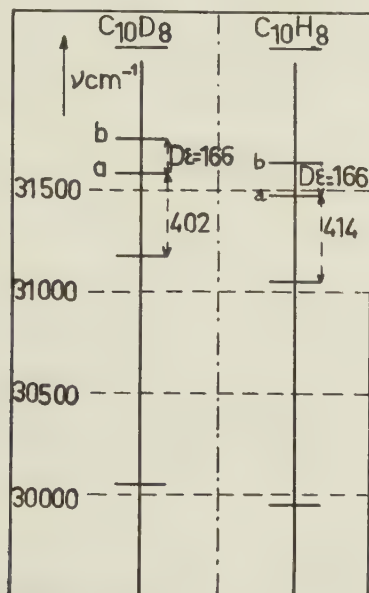


Fig. 7.

J'ai pu, ainsi, expliquer la presque totalité des bandes à partir de ces deux transitions en utilisant les seules vibrations α_{1g} de l'état fondamental ou leurs combinaisons (tableau V).

Parmi les bandes inexpliquées de cette manière, étudions plus particulièrement le cas de :

α) 31.128 cm^{-1} : bande d'intensité moyenne située à 52 cm^{-1} de la première. Elle est probablement liée à la vibration externe 52 cm^{-1} . On trouve dans le spectre de fluorescence de C_{10}H_8 à 31.015 cm^{-1} une bande homologue justifiable de la même interprétation : $31.062 - 31.015 = 47 \text{ cm}^{-1}$.

β) 31.000 cm^{-1} (*t.f.*), distante de 180 cm^{-1} de la première. Je l'ai attribuée à la combinaison

$$492 (\alpha_{1g}) + 180 (\beta_{1g}).$$

On trouve son homologue dans le spectre du naphthalène à 30.870 cm^{-1} . On peut vérifier que

$$31.062 - 31.870 = 192 \text{ cm}^{-1}$$

et que 191 cm^{-1} est une vibration β_{1g} de l'état fondamental du naphthalène.

γ) 30.827 (*f.*), 30.342 (*m.*) et 28.846 (*m.*) cm^{-1} : je n'ai pu les expliquer qu'en les rattachant à la composante électronique (*a*) de l'exciton observable en absorption (31.582 cm^{-1}), comme on peut le vérifier à la lecture du tableau V (série *a*).

4° SPECTRE DE FLUORESCENCE DE C_{10}H_8 A 20°K .

A la lumière de ces derniers résultats, j'ai entrepris l'interprétation de la structure vibrationnelle du spectre de fluorescence de C_{10}H_8 à 20°K .

A partir des transitions électroniques 31.476 cm^{-1} (composante *a* de l'exciton observable en absorption), 31.562 (ν_a') et 31.574 (ν_b') cm^{-1} , ayant pour homologues respectives dans le cas de C_{10}D_8 :

$$31.582 (\nu_a) \quad 31.660 (\nu_a') \quad \text{et} \quad 31.674 (\nu_b') \text{ cm}^{-1},$$

j'ai pu donner une interprétation vibrationnelle de la presque totalité des bandes de ce spectre (voir tableau VI).

On peut vérifier par simple comparaison des tableaux V et VI, que l'interprétation vibrationnelle proposée pour la plupart des bandes de la série très intense (série *a'*) du spectre C_{10}D_8 est confirmée par l'effet isotopique.

Dans la série *b'* du spectre C_{10}H_8 , on ne retrouve que quelques bandes justifiables de la même interprétation que celles de C_{10}D_8 . Par contre, on peut y dénombrer des bandes qui n'ont pas leur homologue dans le spectre de C_{10}D_8 , et que j'ai attribuées à des vibrations de symétrie globale β_{1g} (c'est-à-dire : $\beta_{2a} \times \beta_{3a}$; $\beta_{2g} \times \beta_{3g}$; $\alpha_{1a} \times \beta_{1a}$; $\alpha_{1g} \times \beta_{1g}$).

Les bandes de la série (*a*) de C_{10}H_8 sont toutes rattachées à la bande 30.963 cm^{-1} justifiable de l'interprétation suivante :

$$31.476 (\nu_a) - 512 = 30.964 \text{ cm}^{-1}$$

on ne retrouve pas leur homologue dans le spectre de C_{10}D_8 .

Rappelons que les bandes de la série (*a*) de C_{10}D_8 sont toutes rattachables à la bande 30.827 cm^{-1} :

$$30.582 (\nu_a) - 752 = 30.830,$$

et soulignons que les vibrations 512 cm^{-1} de C_{10}H_8 et 752 cm^{-1} de C_{10}D_8 ne se correspondent pas dans l'homologie isotopique.

5° CRITIQUE DES STRUCTURES VIBRATIONNELLES PROPOSÉES ANTÉRIEUREMENT POUR LE SPECTRE DE FLUORESCENCE DE C_{10}H_8 A 20°K .

a) Transition électronique pure $0' - 0''$

OBREIMOV et SHABALDAS, comme McCCLURE et SCHNEPP, ont attribué la bande située à 31.062 cm^{-1} à la transition électronique pure de ce spectre.

J'ai refuté plus haut les arguments expérimentaux qui ont conduit McCCLURE et SCHNEPP à admettre une telle conclusion.

b) Vibrations moléculaires internes.

Cette hypothèse (31.062 cm^{-1} : $0' \rightarrow 0''$) les a conduits à admettre la modification des nombres

d'ondes de certaines vibrations internes observées sur le spectre Raman du monocristal à la température ordinaire ^(29, 20): 520, 775, 954 cm^{-1} au lieu de 512, 762 et 940 cm^{-1} . Or, il ne semble pas que les vibrations internes présentent des variations aussi notables avec la température. Ni FRUHLING ⁽¹⁴⁾, ni BISWAS ⁽³⁴⁾, ni moi-même n'avons remarqué une variation de cet ordre de grandeur dans le cas du benzène.

D'autre part, McCLURE et SHNEPP ⁽²⁰⁾ ont mesuré, dans les mêmes conditions, le spectre $T_2 \rightarrow S$ du naphthalène (transition $0' \rightarrow 0''$ à 29.945 cm^{-1}), et ont pu identifier une progression faisant intervenir la vibration 512 cm^{-1} sans aucune modification du nombre d'ondes.

L'interprétation vibrationnelle proposée permet d'éviter une telle contradiction.

c) Vibrations de pivotement.

La maille élémentaire comprenant deux molécules possède six fréquences de pivotement qui ont toutes été observées en effet Raman à la température ordinaire ⁽³⁵⁾: 45-54, 74-76, 109-127 cm^{-1} . On sait depuis les travaux de FRUHLING et de MIZUSHIMA que les nombres d'ondes de pivotement du benzène augmentent notablement lorsque la température diminue. Il est fort probable que le même phénomène se produise pour le naphthalène.

Il s'ensuit que l'attribution du nombre d'ondes de 18 cm^{-1} à une vibration de pivotement, par SHABALDAS et OBREIMOV, est fort douteuse.

La vibration $\nu = 18 \text{ cm}^{-1}$ pourrait correspondre à une oscillation de translation, mais sa symétrie serait alors du type u , et elle ne devrait pas apparaître dans le spectre.

L'interprétation vibrationnelle proposée pour la bande à 31.015 cm^{-1} (m), fait intervenir la vibration de pivotement $\nu = 47 \text{ cm}^{-1}$. Cela confirme les résultats de OBREIMOV et SHABALDAS et de McCLURE et SCHNEPP.

Dans mon interprétation vibrationnelle, j'ai rattaché la bande 30.963 cm^{-1} à la série b'

$$(31.574 - 611 = 30.963 \text{ cm}^{-1})$$

et à la série a

$$(31.476 - 512 = 30.964 \text{ cm}^{-1}).$$

Cette double interprétation rend compte de la forte intensité de cette bande (cliché VIII). Toutefois, il n'y a pas lieu de rejeter pour autant l'interprétation vibrationnelle proposée par OBREIMOV et SHABALDAS et confirmée par McCLURE et SCHNEPP, qui fait intervenir la vibration $\nu = 98 \text{ cm}^{-1}$. Une

telle interprétation est acceptable, mais elle est insuffisante, à mon avis, pour justifier la forte intensité de cette bande.

D'autre part, McCLURE a observé sur le spectre de fluorescence du naphthalène en solution dans le durène à 20 °K, trois bandes à

$$31.045 \text{ (T.F.)}, 31.009 \text{ (} m \text{)} \text{ et } 30.950 \text{ (t.f.) cm}^{-1}$$

qu'il a rattachées respectivement aux niveaux vibrationnels :

$$509, 509 + 38 \text{ et } 509 + 98 \text{ cm}^{-1}$$

(38 et 98 cm^{-1} , étant des vibrations de pivotement).

Or, dans le spectre du cristal, si le rapport des intensités observées en solution dans le durène entre la première et la seconde bande reste valable 31.062(T.F) et 31.015 (m), il ne l'est plus entre la première et la troisième qui ont presque la même intensité 31.062 (T.F.) et 30.963 (F).

6° ORIGINE DES NIVEAUX a' ET b' .

On a vu, plus haut, dans le cas du benzène, que l'écartement D_e des composantes excitoniques diminue quand on passe de l'absorption à la fluorescence à 20 °K et 83 °K.

Ce phénomène se présente d'une manière plus marquée pour $C_{10}H_8$ et $C_{10}D_8$. En effet on observe que le D_e de 166 cm^{-1} ($\nu_b - \nu_a$), en absorption se réduit en luminescence ($\nu_{b'} - \nu_{a'}$) à 12 cm^{-1} pour $C_{10}H_8$ et à 14 cm^{-1} pour $C_{10}D_8$ à 20 °K.

On peut attribuer ce phénomène à l'action d'une dilatation thermique locale du cristal et à l'excitation des librations moléculaires consécutives à l'absorption de la lumière qui affaibliraient les interactions moléculaires et diminueraient l'écartement D_e des composantes excitoniques.

La perturbation engendrée par une dilatation locale du cristal et les librations moléculaires sur les ondes excitoniques est très faible en absorption dont le processus se produit presque instantanément ($t = 10^{-16}$ à 10^{-14} sec.).

Elle est, par contre, très importante en fluorescence. La durée de vie de la molécule dans son état excité, de $3,3 \times 10^{-5}$ sec ⁽¹⁹⁾., pour $C_{10}H_8$ et $6,1 \times 10^{-5}$ sec., pour C_6H_6 , lui donne tout le temps de se manifester. Tout se passe comme si l'on avait à faire à deux excitons différents en absorption et en luminescence :

a) un exciton faiblement perturbé par le milieu ambiant en absorption,

b) un exciton fortement perturbé par le milieu ambiant en fluorescence.

SPECTRES DE LUMINESCENCE T — S DES CRISTAUX AROMATIQUES A 20° K : BENZÈNE, HEXADEUTEROBENZÈNE, NAPHTALÈNE, OCTODEUTERONAPHTALÈNE

TRANSITIONS T→S DU BENZÈNE ET DE L'HEXADEUTÉROBENZÈNE.

I - Travaux expérimentaux antérieurs.

Les spectres T → S du benzène pur n'ont jamais pu être observés avant mes travaux, ni à la température de l'azote liquide, ni à la température de l'hydrogène liquide, (que le lecteur veuille bien se reporter à « Fluorescence et Phosphorescence », par PETER PRINGSHEIM, page 449). Les seuls renseignements concernant ces spectres provenaient des études des solutions vitreuses aux basses températures.

1° TRAVAUX DE DIKUN ET SVESHNIKOV.

DIKUN et SVESHNIKOV ⁽³⁶⁾ ont observé les spectres T₁ → S du benzène et de ses dérivés méthylés ⁽³⁷⁾, en solution dans l'alcool à 77 °K. Ils en ont étudié la structure vibrationnelle.

Le spectre T₁ → S du benzène obtenu dans ces conditions, débute par deux bandes de faible intensité, situées à 29.516 et 28.860 cm⁻¹, qui sont suivies par des bandes beaucoup plus intenses. Leur interprétation vibrationnelle repose sur trois séries de bandes :

α) La première série débute à la première bande et a pour intervalle de progression 1.596 cm⁻¹, qui est une vibration ν_{2g} de l'état fondamental du benzène.

β) La seconde série commence avec la troisième

bande qui est séparée de la première de 1.184 cm⁻¹. Son intervalle de progression est de 1.000 cm⁻¹, et est attribué par les auteurs à la vibration α_{1g} 992 cm⁻¹ de l'état fondamental.

γ) La troisième série part de la quatrième bande du spectre qui appartient elle-même à la première série et présente un intervalle de progression de 1.000 cm⁻¹.

Quant à la seconde bande, qui ne fait partie d'aucune des trois séries, DIKUN et SVESHNIKOV l'attribuent à la vibration 671 cm⁻¹ α_{2u} de l'état fondamental, dans leur premier travail ⁽³⁶⁾ et à la vibration β_{2g} 703 cm⁻¹ dans la publication postérieure ⁽³⁷⁾.

A la suite de l'étude de la structure vibrationnelle du benzène et de leur étude comparative avec les spectres des dérivés méthylés du benzène, DIKUN et SVESHNIKOV ont exclu pour T₁ — S l'attribution $^3E_{1u} \rightarrow ^1A_{1g}$ supposée par SKLAR ⁽³⁸⁾ et ont admis la possibilité d'une transition $^3B_{1u} \rightarrow ^1A_{1g}$.

2° TRAVAUX DE SHULL.

SHULL ⁽³⁹⁾ a observé le spectre T₁ → S du benzène en solution dans l'E.P.A. (5 parties d'éther, 5 parties d'isopentane, 2 parties d'alcool) à 77 °K.

Le spectre se compose de bandes assez larges dont les nombres d'ondes sont déterminés avec une précision de ± 10 cm⁻¹. Il débute par deux bandes peu intenses, situées à 29.470 cm⁻¹ et 28.784 cm⁻¹, donc distantes de 686 cm⁻¹. L'analyse vibrationnelle proposée attribue la seconde bande à la vibration 703 cm⁻¹ β_{2g} de l'état fondamental. Ceci a permis à SHULL de

conclure que le singulet perturbateur a la symétrie ${}^1B_{1u}$, sans toutefois pouvoir choisir entre les deux symétries ${}^3B_{1u}$ et ${}^3B_{2u}$ pour l'état triplet.

3° RÉSULTATS CONCERNANT L'ABSORPTION $S \rightarrow T_1$.

Afin de compléter cette mise au point bibliographique, je rappellerai les résultats concernant l'absorption $S \rightarrow T_1$ du benzène liquide.

A la température ordinaire, SKLAR ⁽⁴⁰⁾, KASHA ⁽⁴¹⁾, A. PITTS ⁽⁴²⁾ et EVANS ⁽⁴³⁾ ont tous obtenu le spectre d'absorption $S \rightarrow T_1$ du benzène débutant aux environs de 29.400 à 29.450 cm^{-1} et formé de bandes larges séparées entre elles par un intervalle de 900 — 950 cm^{-1} .

II - Description des spectres de phosphorescence du benzène polycristallin à 20 °K.

Les clichés (X) et (XI) reproduisent les spectres $T_2 \rightarrow S$ et $T_1 \rightarrow S$ du benzène polycristallin que j'ai obtenus à 20 °K; ils débutent respectivement, à

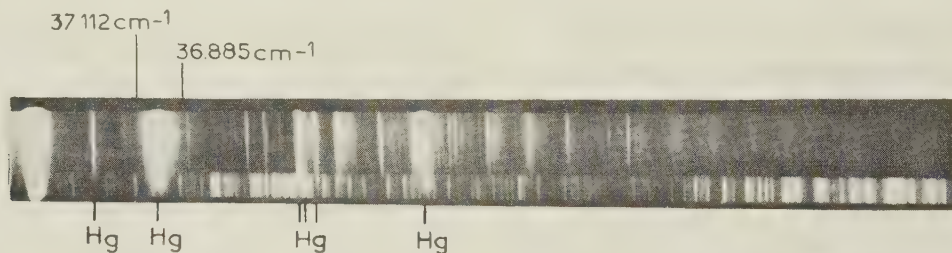
aucune des différences précédentes ne correspondent aux vibrations connues de la molécule dans son état fondamental,

β) d'autre part, il ne semble pas que les nombres d'onde dus aux pivotements (inférieurs à 150 cm^{-1}) interviennent dans la structure de ces spectres $T \rightarrow S$.

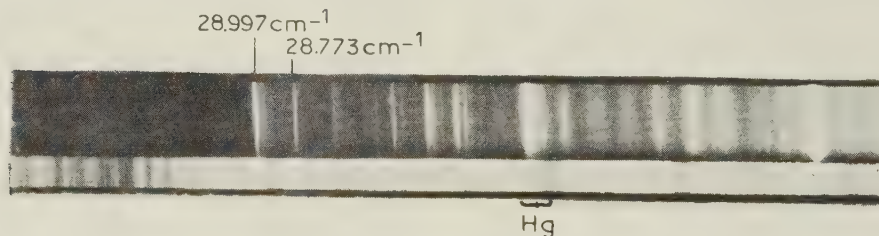
2° Une comparaison du spectre débutant à 28 997 cm^{-1} ($T_1 \rightarrow S$) avec celui observé par DIKUN, révèle un déplacement vers le rouge de

$$519 \text{ cm}^{-1} (29.516 - 28.997 = 519).$$

quand on passe de la solution dans l'alcool à 77 °K au corps polycristallin à 20 °K. Il est difficile d'attribuer ce déplacement à l'effet du solvant ou à l'influence de la température. Car, on sait depuis les travaux d'EVANS ⁽⁴⁷⁾, que les spectres $T \rightarrow S$ sont beaucoup moins sensibles à ces effets que les spectres $S \rightarrow S$. Or, dans ce dernier cas, on a enregistré un déplacement de — 75 cm^{-1} (vers le rouge) quand on



Cliché X. — Spectre $T_2 \rightarrow S$ du benzène polycristallin à 20 °K.



Cliché XI. — Spectre $T_1 \rightarrow S$ du benzène polycristallin à 20 °K.

37.112 cm^{-1} et 28.997 cm^{-1} ^(44, 45) et ⁽⁴⁶⁾. Leur résolution est meilleure que celle des spectres publiés par SHULL et DIKUN. Les bandes ont une finesse comparable à celle des raies RAMAN et permettent une étude précise de la structure.

1° Les premières bandes de ces spectres (37.112 cm^{-1} et 28.997 cm^{-1}) sont suivies, du côté des grandes longueurs d'onde, par des bandes distantes de la première de 227, 400, 469, 627, 700 et 800 cm^{-1} :

α) sauf l'écart de 700 cm^{-1} (voisin de la vibration β_{2u} 703 cm^{-1} de l'état fondamental du benzène),

passé d'une solution de benzène dans l'alcool au cristal à 20 °K. Cette différence de 519 cm^{-1} ne peut être attribuée, à mon avis, qu'à une origine vibrationnelle. En effet, il est remarquable de trouver, entre diverses bandes assez intenses de ces spectres, des nombres d'ondes sensiblement égaux à des nombres d'ondes de vibration de l'état singulet excité ${}^1B_{2u}$:

- α) ainsi dans le spectre $T_2 \rightarrow S$, on trouve
- 35.881 (F) — 35.355 (m) = 526 cm^{-1}
 - 35.307 (F) — 34.787 (F) = 520 cm^{-1}
 - 36.485 (F) — 35.963 (f) = 522 cm^{-1}

— soit des valeurs sensiblement égales à 521 cm^{-1} , vibration ε_{2g} de la molécule dans l'état ${}^1B_{2u}$.

$$36.284\text{ (m, large)} - 35.355\text{ (m)} = 929\text{ cm}^{-1}$$

$$36.885\text{ (F)} - 35.963\text{ (f)} = 922\text{ cm}^{-1}$$

— soit des valeurs sensiblement égales à 923 cm^{-1} , vibration α_{1g} de la molécule dans l'état ${}^1B_{2u}$,

β) de même dans le spectre $T_1 \rightarrow S$, on trouve :

$$28.997\text{ (T.F)} - 28.476\text{ (m.f)} = 512\text{ cm}^{-1}$$

$$28.476\text{ (m.f)} - 27.971\text{ (f)} = 525\text{ cm}^{-1}$$

— soit des valeurs sensiblement égales à 521 cm^{-1} .

3° D'autre part à partir des bandes 37.112 (F) , 36.885 (m) ($\Delta\nu = 227$), 36.485 (F) ($\Delta\nu = 627$), 36.088 (F) ($\Delta\nu = 1.024$) et 35.963 (f) ($\Delta\nu = 1.149$) du spectre $T_2 \rightarrow S$, j'ai pu interpréter un grand nombre de bandes de ce spectre en retranchant à leur nombres d'ondes ceux des vibrations ε_{2g} de l'état fondamental du benzène, ou ceux des combinaisons de vibrations de symétrie globale ε_{2g} .

Les exemples collectés dans le tableau qui suit aideront à vérifier cette remarque, qui est aussi valable pour le spectre $T_1 - S$:

vibrations			— 608			— 1.178			— 1.600		
$\Delta\nu$	ν	I	ν obs.	I	ν calc.	ν obs.	I	ν calc.	ν obs.	I	ν calc.
0	37.112	F				35.934	f	35.934	35.517	m	35.512
227	36.885	m	36.284	F	36.277				35.284	mf	35.285
627	36.485	F	35.881	F	35.877	35.307	F	35.307	34.884	F	34,885
1.024	36.088	F	35.483	m	35.480	34.918	f	34.910			
1.149	35.963	f	35.355	m	35.355	34.787	F	34.785			

III. — Interprétation vibrationnelle des spectres $T \rightarrow S$ du benzène.

1° L'interprétation vibrationnelle de ces spectres à partir du niveau vibrationnel le plus bas de l'état triplet s'est révélée impossible.

Une interprétation que j'avais admise ^(45, 46) et qui conduisait à placer la transition électronique pure à 1.600 cm^{-1} au-dessus de la bande de la plus grande fréquence, n'a été confirmée ni par l'effet isotopique pour C_6D_6 , ni par les spectres $T_1 \rightarrow S$ du benzène en solution très diluée dans l'hexane

et des polycristaux du benzène sous vide primaire ($p = 10^{-2}\text{ mm Hg}$) à 20°K .

2° Par contre, si l'on admet les deux hypothèses suivantes ⁽⁴⁸⁾ :

I. L'électron peut partir de plusieurs niveaux vibrationnels de l'état triplet.

II. Les fréquences vibrationnelles de la molécule dans ces états triplets ne sont pas sensiblement modifiées par rapport à celles de l'état singulet ${}^1B_{2u}$; on peut aisément interpréter la structure vibrationnelle de ces deux spectres $T \rightarrow S$, et on peut rendre compte, avec un très bon accord, des résultats exposés dans le tableau VII.

Ces hypothèses permettent, en outre, de comprendre les résultats exposés ci-dessous.

a) Spectre $T_1 \rightarrow S$ du benzène en solution très diluée dans l'hexane à 20°K (cliché XIII).

Dans ce spectre, j'ai retrouvé le spectre du benzène pur débutant à 28.997 cm^{-1} ($T_1 \rightarrow S$), qui subit sous l'effet du solvant un déplacement vers le rouge de 15 cm^{-1} . D'autre part, une série de nouvelles

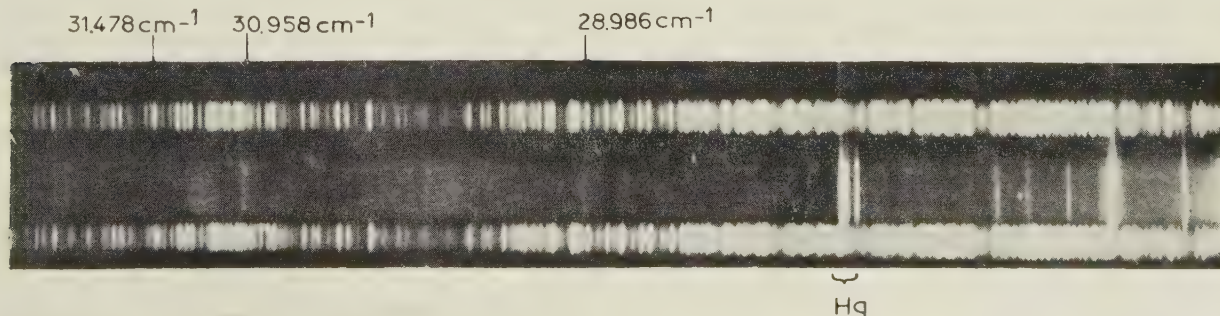
bandes apparaît dans le prolongement ultraviolet de ce spectre (cette série n'est pas observable dans le cas du benzène pur). Comme dans le cas du spectre $T_1 \rightarrow S$ du benzène polycristallin, des différences de nombres d'ondes de certaines de ces nouvelles bandes coïncident avec des vibrations de la molécule, dans l'état ${}^1B_{2u}$. On peut citer, par exemple :

$$31.478 - 30.958 = 520\text{ cm}^{-1}$$

$$30.958 - 30.438 = 520\text{ cm}^{-1}$$

$$30.438 - 29.920 = 518\text{ cm}^{-1}$$

— soit des valeurs voisines de 521 cm^{-1} , vibration ε_{2g} .



Cliché XIII. — Spectre $T_1 - S$ du benzène en solution dans l'hexane (faible concentration à 20°K).

b) Spectre $T_1 \rightarrow S$ des polycristaux du benzène étudiés sous vide primaire à 20 °K.

Sur ce spectre, je n'ai pas retrouvé les spectres $T_2 \rightarrow S$ et $T_1 \rightarrow S$ du benzène polycristallin décrits ci-dessus, c'est-à-dire obtenus sans précaution aucune. Par contre, j'ai observé un spectre nouveau, dont certaines bandes coïncident, à un déplacement global de près d'une dizaine de cm^{-1} , avec les bandes nouvelles observées sur le spectre du benzène en solution très diluée dans l'hexane.

J'ai pu noter, de plus, à 31.200 cm^{-1} , une coïncidence entre une bande de ce spectre et le maximum d'une bande d'absorption du benzène liquide⁽⁴²⁾.

En tenant compte des deux hypothèses énoncées précédemment, j'ai pu situer les transitions électroniques pures des spectres $T_2 \rightarrow S$ et $T_1 \rightarrow S$ respectivement à 35.963 cm^{-1} et 27.850 cm^{-1} pour C_6H_6 et à 36.200 cm^{-1} et 28.052 cm^{-1} pour C_6D_6 .

On trouvera dans le tableau VII, le détail des interprétations vibrationnelles de tous les spectres du benzène obtenus dans les différentes conditions expérimentales, ainsi que celle du spectre d'absorption $S_0 \rightarrow T_1$ du benzène liquide obtenu par A. PITTS⁽⁴²⁾.

Dans cette interprétation vibrationnelle, seules les vibrations α_{1g} , α_{2g} , et ε_{2g} de l'état fondamental et de l'état excité interviennent; la symétrie globale des combinaisons est toujours ε_{2g} .

3° Essayons d'interpréter à partir de ces hypothèses le spectre $T_1 \rightarrow S$ du benzène observé par SHULL.

Quand on compare le spectre $T_1 \rightarrow S$ du cristal pur débutant à 28.997 cm^{-1} et le spectre obtenu par SHULL, et si l'on tient compte d'un déplacement

TABLEAU VII
Interprétation de la structure vibrationnelle du spectre $T_2 \rightarrow S$ des polycristaux de C_6H_6 à 20 °K, et des spectres $T_1 \rightarrow S$ obtenus dans différentes conditions expérimentales et du spectre $S_0 \rightarrow T_1$ à 293 °K.

Abs. $\nu \text{ cm}^{-1}$ 293 °K A Pitt	Luminescence ν en cm^{-1}					Vibrations de l'état excité (cm^{-1})					Vibrations de l'état fondamental			
	20 °K Vide	20 °K Hex.	77 °K E.P.A.	20 °K Vis.	20 °K U. V.	521 ε_{2g}	923 α_{1g}	1 130 ε_{2g}	1 470 ε_{2g}	1 210 α_{2g}	608 ε_{2g}	992 α_{1g}	1 178 ε_{2g}	1 326 α_{2g}
32.150							X	XXX						
31.200	31.200	31.478				XX	X	X	X	XX				
		30.958				X		X	X					
	30.780	30.760				5 X	X				X			
		30.694				X		X		X				
		30.522							X	X				
	30.458	30.438							X					
30.350							X	XX	X					
		30.239				XX		X		X				
		30.177				XX				X				
		30.082				4 X		X						
		30.008				5 X					X			
	29.851	29.819				4 X		XX					XX	
		29.777				X		X	X				X	
		29.564				X	X		X				X	
	29.452		29.470					X	X			X		
24.190						XXX								
		28.986		28.997	37.112	X	XX				XX			
		28.761	28.784	28.772	36.885	{ XX	X	X				X	X	
				28.476		{	X				XX			
			28.460				XX				XX			
				28.373	36.485	X				X	X			
		28.290	28.310	28.299	36.411	X	X				X	X		
		28.190		28.199	36.314	XXX					XX			
				36.284			X				X			
				36.119		X	XX				XX	X		
				28.004								X		
				27.990								X		
				27.971	36.088	X								
		27.891								X				X
27.850*	27.850*	27.836*	27.860*	27.850*	35.963							X		
				27.818	35.934	X	XX	X			XX		X	
				27.768	35.881	X					X			

(*) Pas observables.

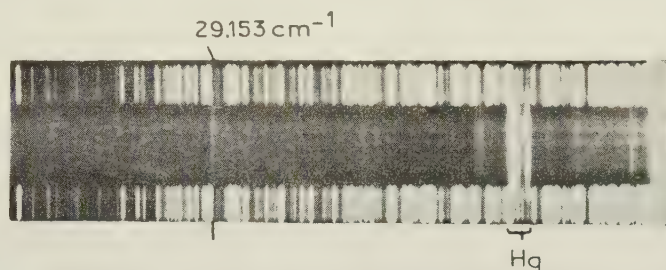
vers le rouge de 9 à 12 cm^{-1} quand on passe de la solution dans l'E.P.A. à 77 °K au cristal à 20 °K, on s'aperçoit que ces deux spectres présentent des bandes communes. Citons le cas des bandes suivantes :

E. P. A. à 77°		Cristal à 20 °K	
28.784 (bande n° 2)	28.772 (bande située à — 225 cm^{-1} de 28.997 cm^{-1})		
28.310 (bande n° 4)	28.299 (bande située à — 698 cm^{-1} de 28.997 cm^{-1})		

Cela m'a conduit à placer la transition électronique pure du spectre $T_1 \rightarrow S$ en solution dans l'E.P.A., à 77 °K à 27.860 cm^{-1} .

On trouvera dans le tableau VII le détail de l'interprétation vibrationnelle de ce spectre. On peut vérifier que les différences entre ν calculés et observés sont bien meilleures dans mon interprétation que dans celle de SHULL. D'autre part, on remarquera dans le même tableau l'interprétation différente que je propose pour la bande d'absorption à 29.450 cm^{-1} (C_6H_6 liquide à 300 °K) et la bande de luminescence à 29.470 cm^{-1} (E.P.A., 77 °K).

Les transitions électroniques pures $0' - 0''$ des spectres $T_1 \rightarrow S$ du benzène en solution dans l'E.P.A., (27.860 cm^{-1}) à 77 °K et dans l'hexane à 20 °K



Cliché XII. — Spectre $T_1 - S$ de l'hexadéutrobenzène polycristallin à 20 °K.

TABLEAU VIII

Interprétation de la structure vibrationnelle des spectres $T_2 - S$ et $T_1 - S$ des polycristaux de C_6D_6 à 20 °K; dans les deux dernières colonnes on trouvera le nombre d'onde des bandes du spectre $T_2 - S$ et $T_1 - S$ des polycristaux de benzène à 20 °K justifiables de la même interprétation vibrationnelle.

ν observé de C_6D_6		Vibrations de l'état excité cm^{-1}			Vibrations de l'état fondamental cm^{-1}					ν observé de C_6H_6	
$T_2 - S$	$T_1 - S$	499 ϵ_{2g}	879 α_{1g}	830 ϵ_{2g}	577 ϵ_{2g}	943 α_{1g}	867 ϵ_{2g}	1.551 ϵ_{2g}	1.037 α_{2g}	$T_2 - S$	$T_1 - S$
37.304	29.153	X	XX		XX					37.112	28.997
37.284				XX	X						
	28.951	XX	X	X		X	X				28.772
37.084			X		XX					36.885	
	28.760	X	XX								
36.812			XXX					X			
			XX		XX						
36.709		X								36.485	
		X	X				X				
36.542		XXX			XX					36.314	
36.436	28.284	X	XX		XX		X			35.934	27.818
	28.195	XX	X				XX				
36.268		X	XX		XX				X	35.785	
36.200	(28.052)*									35.963	(27.850)*
36.150	27.996	X	XX		XXXX						
36.120		X			X					35.881	
35.841		X	X				XX				
		X					X			35.307	
35.757	27.606	X	XX		XX			X		35.517	{ 27.413 / 27.388
		X				X					
	27.572	X				X	X			35.490	
35.390				X	X						
35.284			XX	XX	X	XX					
35.188		X	X		XXX	X					
					X	X	X				

(*) Pas observables.

(27.836) cm^{-1} se situent respectivement à $+ 10 \text{ cm}^{-1}$ et $- 14 \text{ cm}^{-1}$ de celle du benzène cristallisé à 20°K (27.850 cm^{-1}). L'ordre de grandeur des déplacements de la transition électronique pure sous l'effet du solvant concorde avec les résultats expérimentaux d'EVANS (⁴⁷) sur les spectres d'absorption $S \rightarrow T_1$ d'une série de corps aromatiques en solution dans différents solvants. Ceci confirme simplement que le déplacement de $+ 519 \text{ cm}^{-1}$ du spectre $T \rightarrow S$ en solution dans l'alcool, obtenu par DIKUN et SVESHNIKOV par rapport à celui du benzène polycristallin à 20°K , a une origine vibrationnelle.

J'ai reproduit sur le cliché XII, le spectre $T_1 \rightarrow S$ de l'hexadéutérobenzène polycristallin à 20°K . On trouvera dans le tableau VIII, l'interprétation de la structure vibrationnelle des spectres $T_1 \rightarrow S$ et $T_2 \rightarrow S$ des polycristaux C_6D_6 à 20°K .

IV — Symétrie des états triplets T_1 et T_2 de C_6H_6 .

Toutes les études théoriques utilisant, soit la méthode des orbitales moléculaires, soit la méthode des liaisons de valence, prévoient plusieurs niveaux triplets d'énergie inférieure à celle de l'état singulet le plus bas ${}^1\text{B}_{2u}$. A titre d'exemple, reportons-nous à la plus récente d'entre elles où PARISER (²³) a obtenu pour les niveaux électroniques ${}^3\text{B}_{1u}$, ${}^3\text{E}_{1u}$, ${}^3\text{B}_{2u}$ et ${}^1\text{B}_{2u}$ les énergies respectives de 3,59 4,149 4,71 et 4,71 eV.

D'après l'interprétation vibrationnelle proposée qui ne fait intervenir que des vibrations ou des combinaisons de vibrations, de symétrie globale ϵ_{2g} , et d'après les règles de sélection liées à une transition dipolaire, on doit avoir :

$$\Gamma(S) \cdot \Gamma(q) = \Gamma(M)$$

avec

$$\Gamma(q) = \epsilon_{2g} \quad \text{et} \quad \Gamma(M) = A_{2u} \quad \text{ou} \quad E_{1u}.$$

Le singulet perturbateur a la symétrie

$$\epsilon_{2g} \times E_{1u} = B_{1u}, B_{2u}, E_{1u}$$

ou

$$\epsilon_{2g} \times A_{2u} = E_{2u}.$$

Je négligerai cette dernière possibilité, car ${}^1\text{E}_{2u}$ a une trop grande énergie pour pouvoir intervenir efficacement; je me limiterai au cas où le singulet perturbateur est soit ${}^1\text{B}_{2u}$, soit ${}^1\text{B}_{1u}$, soit ${}^1\text{E}_{1u}$.

D'autre part, la condition suivante doit être remplie :

$$\Gamma(S) \cdot \Gamma(\text{H}_{s.o.}) \cdot \Gamma(T) = A_{1g}$$

avec, dans le cas étudié,

$$\Gamma(\text{H}_{s.o.}) = A_{2g} \quad \text{ou} \quad E_{1g} \quad (\text{symétrie de rotation})$$

$$\Gamma(S) = {}^1\text{B}_{1u}, {}^1\text{B}_{2u} \quad \text{ou} \quad {}^1\text{E}_{1u} \quad \text{comme nous venons de le voir.}$$

Dans ces conditions, en tenant compte de toutes les possibilités, T aura les symétries suivantes :

$\text{H}_{s.o.}$	S	T
$A_{2g} \times$	$\left\{ \begin{array}{l} {}^1\text{B}_{1u} = {}^3\text{B}_{2u} \\ {}^1\text{B}_{2u} = {}^3\text{B}_{1u} \\ {}^1\text{E}_{1u} = {}^3\text{E}_{1u} \end{array} \right.$	
$E_{1g} \times$	$\left\{ \begin{array}{l} {}^1\text{B}_{1u} = {}^3\text{E}_{2u} \\ {}^1\text{B}_{2u} = {}^3\text{E}_{2u} \\ {}^1\text{E}_{1u} = {}^3\text{A}_{1u}, {}^3\text{A}_{2u}, {}^3\text{E}_{2u}. \end{array} \right.$	

Il en résulte, si l'on admet les prévisions théoriques, que l'état triplet le plus bas ${}^3\text{B}_{1u}$ est perturbé par l'état singulet excité le plus bas ${}^1\text{B}_{2u}$, comme le laissait supposer le schéma de LEWIS. Par contre, le second état triplet T_2 de symétrie ${}^3\text{E}_{1u}$ est perturbé par le singulet ${}^1\text{E}_{1u}$.

L'observation de la transition électronique $0' \rightarrow 0''$ située dans le spectre $T_2 \rightarrow S$ de C_6H_6 à 35.963 cm^{-1} et dans celui de C_6D_6 à 36.200 cm^{-1} , et la non observation de cette transition, dans les spectres $T_1 \rightarrow S$, plaide en faveur d'une telle conclusion : $T_1({}^3\text{B}_{1u})$ et $T_2({}^3\text{E}_{1u})$.

TRANSITIONS $T_1 \rightarrow S$ DU NAPHTALÈNE (N_H) ET DE L'OCTODEUTÉRONAPHTALÈNE (N_D) à 20°K .

Le spectre $T_2 \rightarrow S$ de C_{10}H_8 a été étudié par McCLURE (²⁰); je n'y reviendrai pas et me consacrerai donc à la seule étude du spectre $T_1 \rightarrow S$.

I — Travaux expérimentaux antérieurs.

Les principaux travaux publiés concernant les spectres $T_1 \rightarrow S$ du naphthalène sont ceux des auteurs suivants :

1° KASHA et NAUMAN (⁴⁹), étude à 77°K en solution dans l'E.P.A.; la transition électronique pure est placée, par ces auteurs, à 21.316 cm^{-1} (bande observable sur le spectre).

2° FERGUSON, IREDALE et TAYLOR (⁴⁹), étude à 77°K , en solution dans l'éther de pétrole; la transition électronique pure est à 21.316 cm^{-1} (bande observable sur le spectre).

3° TERENCE et ERMOLAEV (⁵⁰), étude à 77°K dans un mélange d'alcool et d'éther contenant des sensibilisateurs; la transition électronique pure est à 21.284 cm^{-1} (bande observable sur le spectre).

En tenant compte du faible déplacement que subissent les spectres $T \rightarrow S$ sous l'effet du solvant et l'influence de la température, on peut prévoir que la transition électronique pure $0' \rightarrow 0''$ du spectre

$T_1 \rightarrow S$ du naphthalène pur à 20 °K doit se situer dans l'intervalle 21.000 — 21.500 cm^{-1} .

II — Spectres $T_1 \rightarrow S$ de $C_{10}H_8$ et $C_{10}D_8$ sensibilisés par la benzophénone à 20° K.

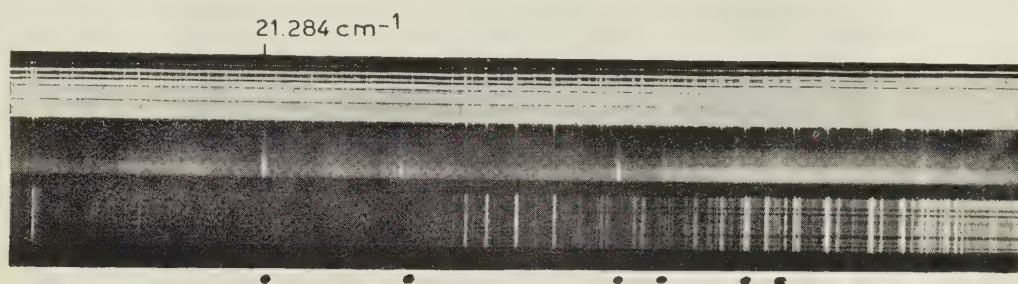
Dans leur étude, TERENINE et ERMOLAEV ⁽⁵⁰⁾ ont montré le rôle joué par certains sensibilisateurs tels que la benzophénone dans l'apparition des spectres $T_1 \rightarrow S$ du naphthalène en solution dans l'alcool et l'éther.

J'ai étudié de la même manière les spectres $T_1 \rightarrow S$ des polycristaux de $C_{10}H_8$ et $C_{10}D_8$ contenant des traces de benzophénone.

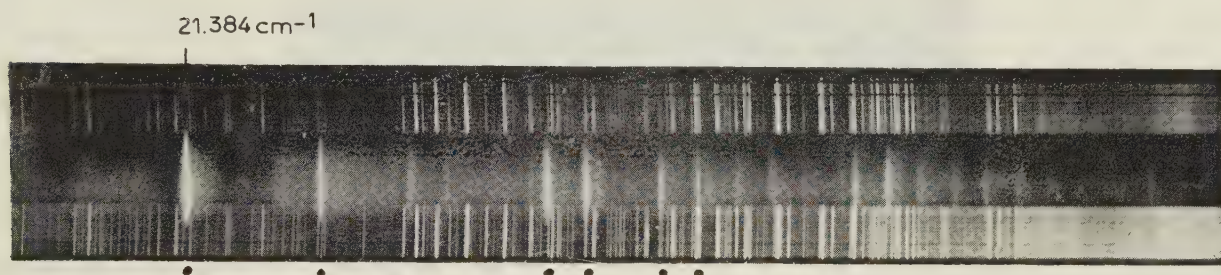
PESTEIL et BARBARON ⁽⁵¹⁾ ont étudié le spectre de phosphorescence de la benzophénone apparaissant dans le vert à 20 °K. Il m'a été relativement facile de distinguer sur mes spectres les bandes appartenant à $C_{10}H_8$ et $C_{10}D_8$ de celles de la benzophénone, car le spectre du sensibilisateur est affaibli au profit de celui du corps sensibilisé.

Les spectres $T_1 \rightarrow S$ de $C_{10}H_8$ et de $C_{10}D_8$ observés dans ces conditions débutent respectivement par des bandes de forte intensité situées à 21.284 et 21.384 cm^{-1} (clichés XIV et XV), que je considérerai comme des transitions électroniques pures.

Les spectres respectifs s'expliquent à partir de ces deux bandes en leur retranchant des vibrations α_{1g} de l'état fondamental ou leurs combinaisons.



Cliché XIV. — Spectre $T_1 \rightarrow S$ des polycristaux du naphthalène sensibilisé par des traces de benzophénone à 20 °K.



Cliché XV. — Spectre $T_1 \rightarrow S$ des polycristaux de l'octodeutéronaphtalène sensibilisé par des traces de benzophénone à 20 °K

TABLEAU IX

Interprétation vibrationnelle des spectres $T_1 \rightarrow S$ des polycristaux du naphthalène et de l'octodeutéronaphtalène sensibilisés par des traces de benzophénone à 20 °K.

N°	Naphthalène ($C_{10}H_8$)			Octodeutéronaphtalène ($C_{10}D_8$)		
	ν obs. (cm^{-1})	I	ν calculé (cm^{-1})	ν obs. (cm^{-1})	I	ν calculé (cm^{-1})
0	21.284	F	Transition $0' - 0''$	21.384	F	Transition $0' - 0''$
1	20.772	f	— 512 = 20.772	20.894	F	— 492 = 20.892
				20.404	m	— $2 \times 492 = 20.400$
2	19.903	F	— 1.379 = 19.905	19.999	F	— 1.382 = 20.002
3	19.707	m	— 1.576 = 19.708	19.834	F	— 1.548 = 19.836
4	19.393	m	— 512 — 1.379 = 19.393	19.508	F	— 492 — 1.382 = 19.510
5	19.195	f	— 512 — 1.576 = 19.196	19.339	m	— 492 — 1.548 = 19.344
6	18.525	m	— $2 \times 1.379 = 18.526$	18.620	F	— $2 \times 1.382 = 18.620$
7	18.328	m	— 1.379 — 1.576 = 18.329	18.451	F	— 1.382 — 1.548 = 18.451
8	18.126	f	— $2 \times 1.576 = 18.132$			
9	18.014	f	— 512 — $2 \times 1.379 = 18.014$			

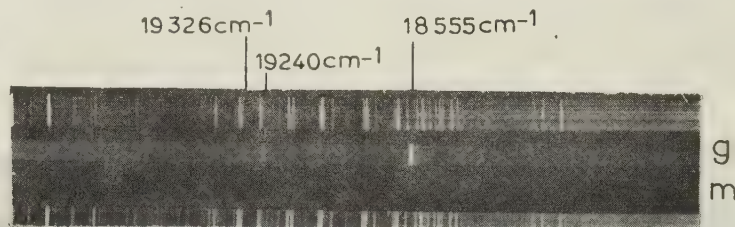
J'ai rassemblé, dans le tableau IX le détail de l'interprétation de la structure vibrationnelle de ces deux spectres. On peut vérifier que l'homologie isotopique est excellente.

III. — Étude du spectre $T_1 \rightarrow S$ polarisé du monocristal de naphthalène pur à 20 °K ⁽⁵²⁾.

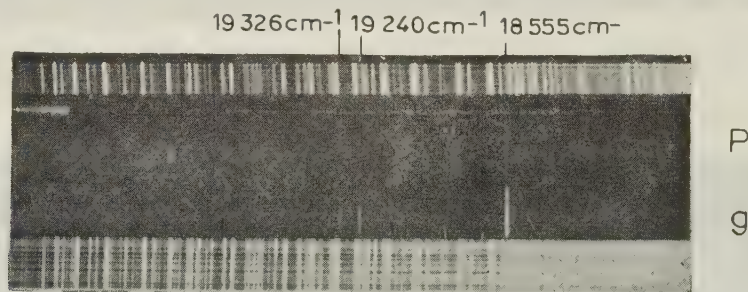
Avec un monocristal de naphthalène pur, orienté par rapport aux axes de l'ellipsoïde des indices,

Une comparaison avec le spectre $T_1 \rightarrow S$ du naphthalène en solution dans le polystyrène débutant à 21.020 cm^{-1} confirme cette remarque. Ajoutons que l'acénaphène (*) dont les spectres $T_1 \rightarrow S$ du monocristal et de la solution dans le polystyrène à 20 °K débutent respectivement par une forte bande à 19.072 cm^{-1} et une bande à 20.650 cm^{-1} , présente la même anomalie que le naphthalène.

3° Une partie seulement du spectre s'interprète en retranchant du nombre d'ondes 21.284 cm^{-1} des combinaisons de vibrations α_{19} de l'état fondamental.



Cliché XVI. — Polarisation du spectre $T_1 \rightarrow S$ du monocristal de naphthalène à 20 °K. — En haut la direction de polarisation est parallèle à l'axe g de l'ellipsoïde des indices. — En bas elle est parallèle à l'axe m .



Cliché XVII. — Polarisation du spectre $T_1 \rightarrow S$ du monocristal de naphthalène à 20 °K. — En haut la direction de polarisation est parallèle à l'axe p de l'ellipsoïde des indices. — En bas elle est parallèle à l'axe g .

j'ai pu obtenir la polarisation du spectre $T_1 \rightarrow S$ de $C_{10}H_8$ à 20 °K (voir clichés XVI et XVII).

1° LE SPECTRE EST FORTEMENT POLARISÉ SUivant LA DIRECTION g (grand axe de l'ellipsoïde des indices). Comme on peut le vérifier sur le tableau page 398, la direction g se confond presque avec la direction L (axe long de la molécule); on peut donc conclure que le spectre $T_1 \rightarrow S$ du monocristal du naphthalène est polarisé comme une transition B_{3u} .

2° LE SPECTRE OBTENU DANS CES CONDITIONS DÉBUTE A 19.326 cm^{-1} par une bande très intense. La comparaison de ce spectre avec le spectre $T_1 \rightarrow S$ des polycristaux de naphthalène sensibilisés par des traces de benzophénone, débutant à 21.284 cm^{-1} , montre qu'une partie du spectre $T_1 \rightarrow S$ du monocristal de naphthalène fait défaut du côté violet.

C'est dans le cas des bandes suivantes :

19.286, 19.240 (F), 18.555 (T.F), 18.528 (m.F)
18.428, 18.199, 18.172 18.130
17.956 (T.F) et 17.773 (T.F) cm^{-1} , comme on pourra le vérifier sur le tableau X.

Comme il m'a été impossible de rattacher de cette manière le reste du spectre à 21.284 cm^{-1} et comme le spectre présente une polarisation prononcée et uniforme correspondant à une transition B_{3u} , il m'a fallu admettre, comme dans le cas du benzène ⁽⁴⁸⁾, l'hypothèse de plusieurs origines pour expliquer la totalité des bandes de ce spectre. Les résultats expérimentaux que je vais décrire ci-dessous vont m'aider à identifier ces origines et à interpréter

(*) Résultats non publiés.

complètement le spectre $T_1 \rightarrow S$ du monocristal de naphthalène.

Le plus intéressant de tous ces spectres est celui obtenu avec des polycristaux préparés et étudiés

IV. — Variation des spectres $T_1 \rightarrow S$ du naphthalène selon l'état de surface de l'échantillon étudié ⁽⁵³⁾.

J'ai mis l'échantillon de naphthalène étudié à l'état de monocristal, sous les formes suivantes :

- 1° Cristaux grossièrement concassés.
- 2° Cristaux finement pulvérisés au mortier.
- 3° Cristaux en paillettes épaisses ($e = 0,2$ mm).
- 4° Cristaux en lamelles très fines obtenus par sublimation ($1 < e < 10\mu$).
- 5° Polycristaux préparés et étudiés dans le vide ($p = 10^{-2}$ mm Hg).

Dans ces cinq cas, la luminescence de surface est favorisée par rapport à celle du volume. On trouvera sur la figure 8 un tableau comparatif des résultats obtenus (la longueur des traits est proportionnelle à l'intensité estimée des bandes).

L'examen des spectres entraîne les deux remarques suivantes :

1° A l'exception de quelques raies communes, les spectres sont généralement différents.

2° Quel que soit l'échantillon polycristallin utilisé, le spectre débute par des fréquences plus élevées que celles du monocristal (cas n° 6 de la figure 8) que reproduit le cliché XVIII.

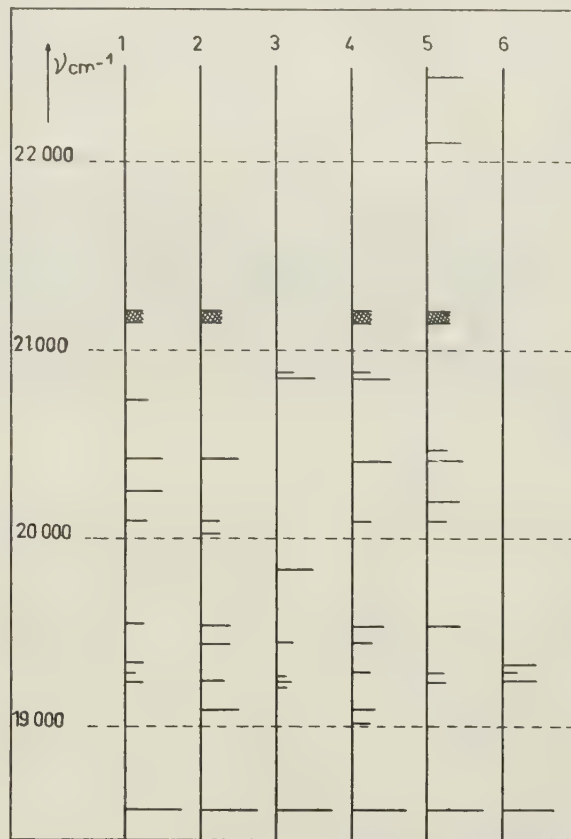
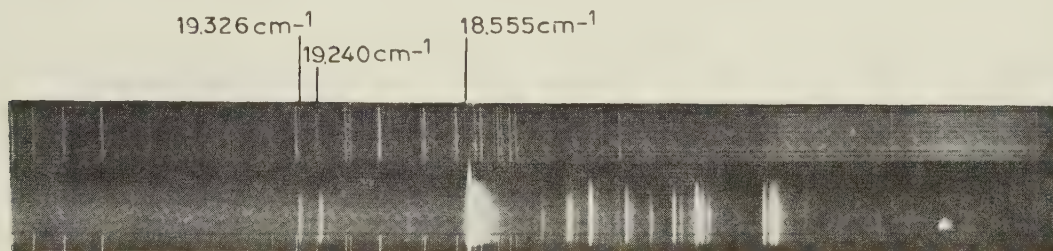


Fig. 8.



Cliché XVIII. — Spectre $T_1 \rightarrow S$ du monocristal de naphthalène à 20 °K en lumière naturelle.



Cliché XIX. — Spectre $T_1 \rightarrow S$ des polycristaux de naphthalène sous vide primaire à 20 °K.

sous vide primaire (cas n° 5 de la figure 8), et que reproduit le cliché XIX. Ce spectre s'étend beaucoup plus loin que les autres vers le violet et débute par deux bandes fines à 22.439 et 22.085 cm^{-1} . J'ai pu interpréter le reste du spectre du monocristal de C_{10}H_8 en retranchant aux nombres d'ondes précédents des combinaisons de vibrations α_{1g} de l'état fondamental. J'ai pu déterminer, de cette manière, dans le spectre $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}$ du monocristal, trois séries de bandes ayant pour origine respective :

$$\begin{aligned}\nu_0 &= 21.284 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_1 &= 22.085 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_2 &= 22.439 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

Plusieurs bandes dans ces séries, comme on peut le vérifier sur le tableau X, donnent lieu à des interprétations vibrationnelles identiques.

D'autre part, les nombres d'ondes

$$1.115 \text{ cm}^{-1} (\nu_2 - \nu_0), \text{ et } 801 \text{ cm}^{-1} (\nu_1 - \nu_0)$$

qui séparent respectivement

$$22.439 \text{ cm}^{-1} \text{ et } 22.085 \text{ cm}^{-1} \text{ de } 21.284 \text{ cm}^{-1},$$

sont à rapprocher des nombres d'ondes de vibrations 1.145 cm^{-1} et 794 cm^{-1} de symétrie α_{1g} de la molécule de naphthalène dans son premier état singulet excité, déterminés par McCLURE.

Ces remarques confirment pour le naphthalène les hypothèses suivantes, admises pour l'interprétation des spectres $\text{T} \rightarrow \text{S}$ du benzène (48).

I. *L'électron peut retomber à l'état fondamental en partant de divers niveaux vibrationnels de l'état triplet.*

II. *Les fréquences de vibration de la molécule dans cet état triplet, ne sont pas sensiblement modifiées par rapport à celles de son premier état singulet excité.*

On trouvera dans le tableau X, le détail de l'interprétation vibrationnelle du spectre $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}$ du mono-

TABLEAU X

Interprétation de la structure vibrationnelle du spectre $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}$ du monocristal de C_{10}H_8 à 20 °K.

ν obs.	Vibrations α_{1g} de triplet		Vibrations α_{1g} de l'état fondamental (cm^{-1})							ν calculé (cm^{-1})
	801	1.155	512	762	943	1.024	1.240	1.379	1.576	
(21.284)(*)										
19.326	{ X	X	X			X			X	19.327
								XX		19.327
19.286		X							XX	19.287
19.240				X			X			19.282
18.963					X	XX		X		19.236
18.839	{ X	X	X	X	X	X				18.962
18.555			X	X	X	X				18.843
18.528		X		X						
18.500	X								XX	18.555
18.490	X		X			XXX		X		18.525
18.463	X		X	X	X					18.526
18.428	{	X				XX			X	18.501
18.365						XXX				18.489
18.292										18.461
18.232	X									18.424
18.199				X	X		XXX		X	18.434
				X						18.365
										18.292
										18.226
										18.200
										18.171
18.172	{ X		X			X			XX	18.172
18.130					XX		XX		XX	18.132
18.072		X			X	XXX				18.073
18.053	{ X		X	X				XX		18.070
18.027				X	XX			X		18.053
17.956		X					XX		X	18.048
17.773				X			XXX			18.029
										17.957
										17.956
										(3 001)(**)
										17.771

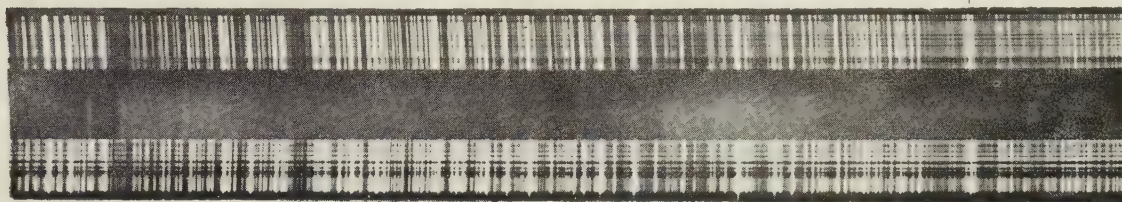
(*) Transition électronique pure $0' \rightarrow 0''$ non observable.

(**) La vibration 3 001 cm^{-1} (α_{1g}) remplace la vibration 1 576 cm^{-1} (α_{1g}).

cristal de naphthalène. L'interprétation vibrationnelle proposée ne fait intervenir que des vibrations α_{1g} de l'état triplet et de l'état fondamental.

Si l'on tient compte des prévisions théoriques qui toutes attribuent à l'état T_1 la symétrie ${}^3B_{2u}$ (^{54, 55, 23}), de la polarisation B_{3u} du spectre $T_1 \rightarrow S$ du monocristal et de l'interprétation vibrationnelle admise

J'ai pu isoler ainsi les bandes propres du naphthalène. Toutes ces bandes sont liées à 22.439 cm^{-1} (ν_2), 22.085 cm^{-1} (ν_1) et 21.284 cm^{-1} (ν_0) transition électronique pure en leur ajoutant des combinaisons de vibrations α_{1g} de l'état triplet et en leur retranchant des combinaisons de vibrations α_{1g} de l'état fondamental.



Cliché XX. Spectre $T_1 \rightarrow S$ des polycristaux de naphthalène sous vide secondaire à 20°K .

on peut attribuer au singulet perturbateur la symétrie ${}^1B_{3u}$.

L'interaction spin-orbite intervient comme une rotation de symétrie B_{1g} .

V. — Spectre $T_1 \rightarrow S$ des polycristaux préparés et étudiés sous vide secondaire ($p = 10^{-6}\text{ mm Hg}$).

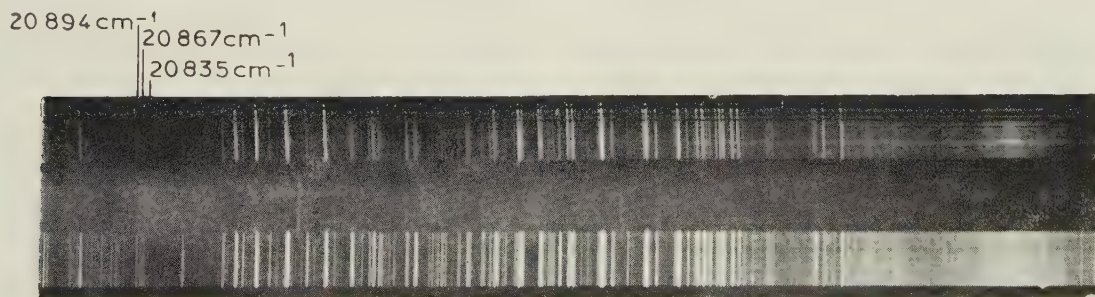
Le spectre $T_1 \rightarrow S$ du naphthalène observé dans ces conditions est différent de celui que l'on observe avec les polycristaux sous vide primaire, et se situe plus loin vers le violet. Il apparaît dans une région spectrale, où l'anthracène existant à l'état de traces dans le naphthalène pourrait donner également un spectre de fluorescence. Une élimination totale de l'anthracène du naphthalène est très difficile à obtenir. C'est pourquoi avant d'interpréter ce spectre, j'ai cherché à déterminer les bandes possibles de l'anthracène. Pour cela, j'ai comparé mon spectre que reproduit le cliché XX, au spectre de fluorescence de la solution solide d'anthracène, dans le naphthalène à 20°K , obtenu et publié par SIDMAN (⁵⁶).

VI. — Étude du spectre $T_1 \rightarrow S$ de l'octodeutéronaphtalène en poudre, à 20°K .

Pour interpréter ce spectre, reproduit sur le cliché XXI, j'ai adopté la méthode utilisée pour le naphthalène.

1° A partir de la transition électronique pure $0' \rightarrow 0''$, $21\,384\text{ cm}^{-1}$, et en retranchant à son nombre d'ondes des combinaisons de vibrations α_{1g} de l'état fondamental, on interprète les bandes suivantes, dont certaines ont leurs homologues dans le spectre $T_1 \rightarrow S$ de $C_{10}H_8$: 20.894 (m) , 20.139 (f) , 19.773 , 19.245 , 18.653 (F) , et $16.836\text{ (m.f)}\text{ cm}^{-1}$.

2° Pour les bandes du spectre qui ne sont pas expliquées à partir de 21.384 cm^{-1} par cette méthode, j'ai admis, comme pour les spectres $T \rightarrow S$ du benzène, de l'hexadeutérobenzène, et $T_1 \rightarrow S$ du naphthalène, que l'électron peut retomber de plusieurs niveaux vibrationnels de l'état triplet, et que les fréquences des vibrations moléculaires dans cet état triplet sont sensiblement égales aux fréquences vibrationnelles dans le premier état singulet excité (⁴⁸).



Cliché XXI. — Spectre $T_1 \rightarrow S$ de la poudre cristalline de l'octodeutéronaphtalène à 20°K .

J'ai pu interpréter les bandes restantes du spectre en utilisant les résultats de McCURE⁽³¹⁾ concernant les nombres d'ondes de vibration α_{1g} de $C_{10}D_8$ dans leur premier état singulet excité, reproduits ci-dessous :

$C_{10}H_8$	502	702	794	987	1145	1380	1429
$C_{10}D_8$	483	641	691	842	940	1237	1398

Aux vibrations α_{1g} de l'état singulet 483, 641 et 691 cm^{-1} correspondent, respectivement, dans l'état triplet, les vibrations 490, 650 et 696 cm^{-1} .

DISCUSSION DES ANOMALIES OBSERVÉES AVEC LES ÉTATS TRIPLETS

L'interprétation vibrationnelle des spectres T — S du benzène du naphthalène et de leurs homologues deutérés fait apparaître un phénomène nouveau : — l'émission lumineuse peut se produire à partir des divers niveaux vibrationnels excités de l'état triplet émetteur.

Ce phénomène n'existe pas dans le cas des transitions S_1 — S.

Pour l'expliquer, il faut envisager l'hypothèse suivante :

— la dissipation de l'énergie vibrationnelle par transfert au milieu environnant, formé de molécules se trouvant à l'état fondamental, se fait beaucoup moins efficacement quand il s'agit d'un transfert à partir d'un état triplet que lorsqu'il s'agit d'un transfert à partir d'un état singulet excité.

Dans le cas des états singulets, cette dissipation presque instantanée de l'énergie vibrationnelle de la molécule excitée dans le milieu environnant explique la raison d'être de la loi de STOKES et de la conversion interne de la molécule entre différents états singulets excités. Ceci se traduit expérimentalement par l'observation de la seule luminescence S_1 — S.

Dans le cas des états triplets, l'observation des transitions T_2 — S prouve que la conversion interne de la molécule, de son état T_2 en son état T_1 , n'est pas très efficace.

Cette hypothèse peut rendre compte aussi du faible effet de la température sur la demi-largeur des bandes T — S. Les bandes S_1 — S sont par contre, très sensibles à l'effet de la température. La comparaison des spectres de luminescence S_1 — S et T_2 — S du naphthalène à 20 °K et 77 °K est très instructive à cet égard.

EVANS⁽⁴⁷⁾, pour expliquer l'exaltation des spectres d'absorption S — T sous pression d'oxygène, et leur disparition en absence d'oxygène, tient compte du champ inhomogène de la molécule d'oxygène para-

magnétique qui perturbe l'état triplet de la molécule étudiée et y introduit un certain caractère singulet. Plus la pression d'oxygène sera grande, plus le caractère singulet de la molécule dans son état triplet sera accentué.

Dans le cas des poudres, des polycristaux et des monocristaux étudiés sans précaution aucune, du fait de la présence de l'oxygène occlus ou adsorbé, les niveaux vibrationnels — d'énergie très élevée — seront dépeuplés au profit de ceux qui ont des énergies plus basses. Par contre, en opérant avec un échantillon sous vide primaire ou secondaire, ce dépeuplement des niveaux vibrationnels se fera plus difficilement; et ces niveaux pourront émettre de la lumière. Cette remarque peut rendre compte de la variation dans l'aspect des spectres T_1 — S et de leur extension vers le violet quand l'échantillon est sous vide.

La photo-oxydation a probablement, elle aussi, une incidence directe sur les anomalies observées avec l'état triplet.

Dans l'état actuel des choses, la formation d'un diradical comme intermédiaire de la photo-oxydation n'est ni démontrée, ni confirmée. Elle reste, cependant, assez vraisemblable pour que l'on soit en droit de continuer à l'utiliser⁽⁵⁷⁾. Parmi les corps photo-oxydables, les acènes (benzène, naphthalène, anthracène, etc...) forment un groupe particulier à cause d'une propriété anormale de leurs photo-oxydes. En effet, quand le substrat de l'oxygène dans un photo-oxyde est un acène, on observe souvent à des températures plus ou moins élevées, une dissociation avec régénération des deux constituants, à savoir : le corps acénique et l'oxygène moléculaire.

L'ensemble des deux transformations inverses, l'addition de l'oxygène puis sa réémission à l'état libre, a été dénommée « union labile de l'oxygène au carbone » (« la photo-oxydation », Ch. DUFRAISSE, 1955, page 38).

La formation d'un photo-oxyde peut expliquer la grande difficulté que l'on a à observer le spectre T_1 — S de l'anthracène^(58, 59) qui, contrairement au benzène et au naphthalène, possède un photo-oxyde très stable à la température ordinaire et dont la décomposition se traduit par une véritable explosion⁽⁶⁰⁾. Ceci peut rendre compte de la propriété de certains photo-oxydes acéniques qui, chauffés dans l'obscurité, émettent une lumière très intense (Ch. DUFRAISSE, Communication privée).

D'autre part, de l'analyse des spectres, il apparaît que les fréquences des vibrations moléculaires dans les états triplets T_1 et T_2 sont sensiblement égales aux fréquences vibrationnelles dans le premier état singulet excité. Dans ces conditions, l'énergie vibrationnelle zéro doit être sensiblement la même dans ces trois états S_1 , T_1 et T_2 . On doit s'attendre à trouver une même différence de fréquence entre les positions

des transitions électroniques pures $0' - 0''$ de deux corps isotopiques quand on passe de l'état S_1 aux états T_1 et T_2 . C'est ce que l'on constate expérimentalement.

Reste à expliquer la différence entre les spectres obtenus avec les corps purs ($C_{10}H_8$ et $C_{10}D_8$) et les spectres des polycristaux de ces mêmes substances sensibilisées par des traces de benzophénone où le seul niveau émetteur est le niveau vibrationnel zéro

$$21.284 \text{ cm}^{-1}(C_{10}H_8) \quad \text{et} \quad 21.384 \text{ cm}^{-1}(C_{10}D_8).$$

Cette différence tient probablement au mécanisme du transfert de l'énergie d'excitation du niveau triplet du donneur (B_{ph}) au niveau triplet de l'accepteur (N_H). Ce transfert dépend, d'après la théorie de FORSTER ⁽⁶¹⁾, du recouvrement entre le spectre de luminescence du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur.

L'énergie transférée n'est pas suffisante pour porter le naphthalène sur les états vibrationnels de l'état triplet.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) G. N. LEWIS, D. LIPKIN et T. MAGEL. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 3005.
- G. N. LEWIS, L. CALVIN et M. KASHA. — *J. chem. Phys.*, 1949, **17**, 804.
- (2) J. FRENKEL. — *Phys. Rev.*, 1931, **37**, 17; *Z. Sowjet union* 1936, **9**, 158.
- (3) R. PEIERLS. — *An. d. Physiks*, 1932, **13**, 905.
- (4) J. FRANCK et E. TELLER. — *J. of chem. Phys.*, 1938, **6**, 861.
- (5) DAVIDOV A. S. — *Zhur. eksp. Theor. Fiz.*, 1948, **18**, 210.
- (6) WINSTON. — *J. of chem. Phys.*, 1951, **19**, 156.
- (7) D. FOX et O. SCHNEPP. — *J. chem. Phys.*, 1955, **23**, 767.
- (8) E. G. COX. — *Proc. Roy. Soc.*, 1937, **135 A**, 491.
- (9) E. G. COX et J. A. S. SMITH. — *Nature*, 1954, **173**, 75.
- (10) A. KRONENBERGER. — *Zeist. J. Phys.*, 1930, **63**, 494.
- (11) BROUDE, MEDVEDEV et PRIKHOTJKO. — *J. Exptl., Theor. Phys. USSR.*, 1951, **21**, 665.
- (12) GAY, LEMANCEAU. — *Cahiers de Phys.*, 1956, **71-72**.
- (13) DAVYDOV A. S. — *J. Exptl. Theor. Phys.*, USSR., 1951, **21**, 673.
- (14) A. FRUHLING. — *An. de Phys.*, 1951, **6**, 12^e série, 401.
- (15) I. ICHISHIMA et S. I. MIZUSHIMA. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1686.
- (16) D. P. GRAIG et J. HOBBS. — *Chem. Soc.*, 1955, 539, 2302, 2309.
- (17) H. C. WOLF. — *Z. J. Naturforschung*, 1955, **10 A**, 3, et 244.
- (18) N. S. BAYLISS et L. HULME. — *Aust. J. Chem.*, 1953, **6**, 257.
- (19) M. KASHA et R. V. NAUMAN. — *J. chem. Phys.*, 1949, **17**, 516.
- (20) D. S. McCLURE et O. SCHNEPP. — *J. chem. phys.*, 1955, **23**, 1575.
- (21) J. SIDMAN et D. S. McCLURE. — *J. Am. chem. Soc.*, 1955, **77**, 6461; 6471.
- (22) C. C. J. ROTHMAN et R. S. MULLIKEN. — *J. chem. Phys.*, 1948, **16**, 118.
- (23) R. PARISER. — *J. chem. Phys.*, 1956, **24**, 250.
- (24) ROBERTSON. — *Proc. Roy. Soc.*, 1953, **142 A**, 674.
- (25) P. PESTIL. — *Thèse*, Paris, 1954; *An. de Phys.*, 1955, **10**, 128.
- (26) H. BENEL. — *Thèse*, Bordeaux, 1940.
- (27) PRIKHOTJKO. — *Izvest. Akad. Nauk USSR., Sér. Fiz.*, 1948, **12**, 499.
- (28) O. SCHNEPP et D. S. McCLURE. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 959.
- (29) I. OBREIMOV et C. SHABALDAS. — *J. Phys. USSR*, 1943, **7**, 168.
- (30) P. PESTIL. — *C. R.*, 1952, **235**, 150.
- (31) D. S. McCLURE. — *J. chem. Phys.*, 1956, **24**, 1.
- (32) PIMENTEL et McCLELLAN. — *J. chem. Phys.*, 1955, **23**, 230.
- (33) NEDUNGADI. — *Proc. Ind. Ac. Sci.*, 1942, **15 A**, 376.
- (34) D. S. BISWAS. — *Indian J. Phys.*, 1955, **29**, 179 et 257.
- (35) A. KASTLER et A. ROUSSET. — *C. R. A. Sc.*, 1941, **212**, p. 645 et *Journal de Physique*, 1941, **2**, 49.
- (36) P. DIKUN et B. SVESHNIKOV. — *Dokl. Akad. Sci., URSS.*, 1949, **65**.
- (37) P. DIKUN et B. SVESHNIKOV. — *J. Exptl. Theor. Physics USSR*, 1949, **19**, 1000.
- (38) M. GOEPPERT-MAYER et A. L. SKLAR. — *J. chem. Phys.*, 1938, **6**, 645.
- (39) H. SHULL. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 295.
- (40) A. L. SKLAR. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 669.
- (41) G. N. LEWIS et M. KASHA. — *J. of Amer. Soc.*, 1945, **67**, 994.
- (42) A. PITTS. — *J. chem. phys.*, 1950, **18**, 1416.
- (43) D. F. EVANS. — *Nature*, 1956, **178**, 534.
- (44) P. et L. PESTIL. — *C. R.*, 1955, **240**, 1987.
- (45) P. PESTIL, A. ZMERLI et L. PESTIL. — *C. R.*, 1955, **241**, 29.
- (46) P. PESTIL et A. ZMERLI. — *An. de phys.*, 1955, 1^{re} série, **12**, 1079.
- (47) D. E. EVANS. — *J. chem. Soc.*, 1957, 1351.
- (48) A. ZMERLI. — *C. R.*, 1957, **245**, 1911.
- (49) J. FERGUSON, T. IREDALE et J. A. TAYLOR. — *J. chem. Soc.*, 1954, 516.
- (50) A. TERENCE et ERMOLAEV. — *Trans. Far. Soc.*, 1956, **52**, 1042.
- (51) P. PESTIL et M. BARBARON. — *C. R.*, 1954, **238**, 1789.
- (52) P. PESTIL et A. ZMERLI. — *C. R.*, 1956, **242**, 1876.
- (53) A. ZMERLI, M^{me} L. PESTIL et P. PESTIL. — *C. R.*, 1956, **242**, 2822.
- (54) D. P. GRAIG. — *Proc. Intern. Cong. Chem.*, 1947, **II** 411.
- (55) MISS JACOB. — *Proc. Phys. Soc.*, (London), 1949, **62**, 710.
- (56) J. W. SIDMAN. — *J. Chem. Phys.*, 1956, **25**, 115.
- (57) CH. DUFRASSE. — *La Photooxydation*, 1955, 35 sqq.
- (58) C. REID. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **10**, 1212 et 1214.
- (59) M. R. PADHYE, S. M. MCGLYNN et M. KASHA. — *J. chem. Phys.*, 1956, **24**, 588.
- (60) A. ÉTIENNE. — *Traité de chimie organique*, T. XVII. Photooxydation des acènes.
- (61) TH. FORSTER. — *Ann. der Physik*, 1948, **2**, 6^e série, 55-75.

Conclusions.

SPECTRE $S \rightarrow S$

Benzène et hexadeutero benzène.

L'étude comparée des spectres d'absorption en lumière polarisée, et des spectres de luminescence de C_6H_6 et C_6D_6 à 20 °K a conduit aux résultats suivants :

En absorption :

La transition électronique pure $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$, interdite par la symétrie dans la vapeur, apparaît dans le cristal, par suite des interactions moléculaires.

La création d'un exciton à l'intérieur du cristal fait apparaître deux transitions électroniques pures $O'' \rightarrow O'$, liées aux deux composantes respectivement parallèles aux axes cristallographiques a et c , et distantes de 40 cm^{-1} environ :

37.798 et 37.842 cm^{-1} pour C_6H_6 ($D_\epsilon = 44$ cm^{-1}),
38.000 et 38.040 cm^{-1} pour C_6D_6 ($D_\epsilon = 40$ cm^{-1}).

Conformément aux prévisions de FOX et SCHNEPP les résultats expérimentaux confirment l'attribution de la symétrie $^1B_{2u}$ au niveau singulet excité le plus bas du benzène.

Les progressions trouvées en absorption font intervenir les fréquences de vibrations de symétrie α_{1g} et ϵ_{2g} , et les fréquences de librations moléculaires.

L'effet « Craig Hobbins » qui fait intervenir les interactions vibroniques, perturbe ces progressions.

L'interprétation vibrationnelle de ces spectres a permis de déterminer la transition liée au centre de gravité de la bande excitonique correspondant à la transition $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$ de la vapeur : 37.856 cm^{-1} pour C_6H_6 , et 38.056 cm^{-1} pour C_6D_6 .

En luminescence :

Le retour au niveau fondamental de l'électron, à partir des niveaux de l'exciton n'est possible que dans certaines conditions, en ce qui concerne le benzène : monocristal, polycristaux sous vide primaire, benzène en solution très concentrée dans l'hexane.

Quelle que soit l'orientation du monocristal, et pas plus qu'avec les polycristaux sous vide primaire,

je n'ai observé de bandes liées à la composante de l'exciton parallèle à l'axe b , prévue par WINSTON FOX et SCHNEPP.

Les transitions électroniques, liées aux composantes de l'exciton respectivement parallèles aux axes a et c , sont écartées de 30 cm^{-1} pour C_6H_6 et de 40 cm^{-1} pour C_6D_6 .

On vérifie que ces écartements sont indépendants de la progression. L'étude du spectre de luminescence du benzène en solution dans l'hexadeutérobenzène m'a permis de situer la transition électronique liée au centre de gravité de la bande excitonique à 37.852 cm^{-1} , valeur qui confirme le résultat obtenu à partir du spectre d'absorption, soit 37.856 cm^{-1} .

Variation de l'écartement D_ϵ des composantes de l'exciton.

L'écartement des composantes de l'exciton du benzène varie quand on passe de l'absorption ($D_\epsilon = 40$ cm^{-1}) à la luminescence ($D_\epsilon = 30$ cm^{-1}).

La comparaison de ces résultats obtenus à 20 °K avec ceux de PRIKHOTJKO, BROUDE et MEDVEDEV à 83 °K, en absorption ($D_\epsilon = 25$ cm^{-1}) et par moi-même à la même température en luminescence (D_ϵ non mesurable) montre que D_ϵ diminue dans les cas suivants :

- quand la température augmente;
- lorsqu'on passe de l'absorption à la luminescence à la même température.

Naphtalène et octodeuteronaphtalène.

L'étude comparée des spectres d'absorption et de luminescence du naphtalène et de l'octodeutérobenzène à 20 °K, a conduit aux résultats suivants :

En absorption :

L'écartement D_ϵ des composantes excitoniques a et b est de 166 cm^{-1} pour les deux substances. Les transitions électroniques pures $O'' \rightarrow O'$, liées à la composante a de l'exciton, se situent à :

31.476 cm^{-1} ($C_{10}H_8$) et 31.582 cm^{-1} ($C_{10}D_8$),

et celles qui sont attribuables à la composante b à :

31.642 cm^{-1} (C_{10}H_8) et 31.748 cm^{-1} (C_{10}H_8).

Les bandes 31.062 cm^{-1} (C_{10}H_8) et 31.180 cm^{-1} (C_{10}H_8), observables en absorption et en luminescence, ont probablement une origine vibroélectro-nique.

La bande à 30.045 cm^{-1} (C_{10}D_8) est l'équivalente isotopique de la bande 29.945 cm^{-1} (C_{10}H_8), transition électronique pure $\text{O}' \rightarrow \text{O}''$ du spectre $\text{T}_2 \rightarrow \text{S}$ du naphthalène.

En luminescence.

L'étude du spectre de luminescence de C_{10}D_8 m'a permis de distinguer trois séries de bandes, liées, à des transitions électroniques différentes :

— les séries (a) , (a') , (b') .

La série (a) a son origine à 31 582 cm^{-1} , transition électronique pure liée à la composante a de l'exciton

Les séries (a') et (b') ont pour transitions électroniques pures respectives : 31.660 et 31.674 cm^{-1} , situées vers le milieu de l'intervalle 31 582 et 31.748 cm^{-1} (transitions $\text{O}'' \rightarrow \text{O}'$ liées aux composantes a et b).

L'interprétation de la structure vibrationnelle de ces trois séries fait intervenir les vibrations totalement symétriques de l'état fondamental ou leurs combinaisons. Dans le spectre de luminescence de C_{10}H_8 on retrouve les trois séries (a) , (a') , et (b') , ayant pour transition électronique pure respectivement :

31.476, 31.562 et 31.574 cm^{-1} .

Pour la série (b') , l'interprétation de la structure vibrationnelle fait intervenir, en plus des combinaisons de vibrations α_{1g} , des vibrations et des combinaisons de vibrations de symétrie globale β_{1g} .

Variation de l'écartement D_z des composantes de l'exciton.

D_z , qui est de 166 cm^{-1} en absorption pour C_{10}D_8 et C_{10}H_8 , se trouve donc réduit en luminescence à 14 cm^{-1} pour C_{10}D_8 , et à 12 cm^{-1} pour C_{10}H_8 .

Cette variation de D_z quand on passe de l'absorption à la luminescence, correspond à une modification des actions intermoléculaires.

SPECTRES $\text{T} \rightarrow \text{S}$

Dans le cas des transitions $\text{T} \rightarrow \text{S}$ des substances pures étudiées, l'expérience révèle des contradictions à la règle, généralement admise en spectroscopie, selon laquelle « le niveau de multiplicité donnée, émetteur de luminescence, est le niveau de plus basse énergie ».

On observe, en effet, deux transitions $\text{T} \rightarrow \text{S}$ ($\text{T}_2 \rightarrow \text{S}$ et $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}$) dans le cas de C_6H_6 , C_6D_6 , C_{10}H_8 et C_{10}D_8 .

D'autre part, ces spectres $\text{T} \rightarrow \text{S}$, en particulier les spectres $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}$, sont très sensibles aux conditions expérimentales : monocristal, polycristaux, poudre, paillettes sublimées, dégazage sous vide primaire et sous vide secondaire.

Enfin, il s'est révélé impossible de donner une interprétation vibrationnelle de ces spectres $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}$ en faisant partir l'électron du niveau vibrationnel fondamental de l'état triplet.

Par contre, en admettant les deux hypothèses suivantes :

— l'électron peut partir de plusieurs niveaux vibrationnels de l'état triplet;

— les fréquences vibrationnelles de la molécule dans ces états triplets ne sont pas sensiblement modifiées par rapport à celle du premier état singulet excité; on peut de façon satisfaisante, rendre compte des résultats expérimentaux obtenus.

Ces anomalies sont liées au comportement particulier de la molécule à l'état triplet, vis-à-vis du milieu environnant formé de molécules à l'état fondamental.

Le champ inhomogène de la molécule paramagnétique de l'oxygène a probablement une incidence directe sur l'aspect de ces spectres.

Des interprétations de la structure vibrationnelle proposées, il ressort, si l'on admet des prévisions théoriques, d'ailleurs concordantes, que l'état triplet du benzène de symétrie ${}^3\text{B}_{1u}$ est perturbé par le singulet ${}^1\text{B}_{2u}$, et que l'état triplet T_2 du benzène, de symétrie ${}^3\text{E}_{1u}$, est perturbé par le singulet ${}^1\text{E}_{1u}$. L'état triplet du naphthalène, de symétrie ${}^3\text{B}_{2u}$, a un singulet perturbateur de symétrie ${}^1\text{B}_{3u}$.

Dans les trois cas, la symétrie de l'interaction spin-orbite perturbatrice est celle d'une rotation perpendiculaire au plan de la molécule :

A_{2g} pour C_6H_6 et B_{1g} pour C_{10}H_8 .

DEUXIEME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

« *Les centres F* »

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 7 novembre 1958.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. PERÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris.
JEAN SARRAILH.
